

Die spektrophotometrische Bestimmung der Komplex-Stabilitätskonstanten des Kalium-20-nitro-dibenzo-18-krone-6-chlorids

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

Karl-Heinz Mehner
aus Jahnsdorf/Erzgeb.

1974

Marburg/Lahn 1975

Die spektrophotometrische Bestimmung der Komplex-Stabilitätskonstanten des Kalium-20-nitro-dibenzo-18-krone-6-chlorids

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

**Karl-Heinz Mehner
aus Jahnsdorf/Erzgeb.**

Marburg/Lahn 1975



Vom Fachbereich Chemie (15) der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 4.12.1974

Tag der mündlichen Prüfung am: 18.12.1974

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Klamberg

Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Stork

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Erläuterung der verwendeten Symbole	V
A. Einleitung	1
B. Diskussion des UV-Spektrums der 20-Nitro-dibenzo- 18-krone-6 durch Vergleich mit den Spektren des unsubstituierten Kronenäthers und einiger Nitro- phenyläther und Nitrophenole ohne und mit Zu- satz von Alkalimetall-Ionen	3
1. Gegenüberstellung der UV-Spektren der Dibenzo- 18-krone-6 und ihres Mononitro-Derivates	3
2. Vergleich der UV-Spektren der 20-Nitro-dibenzo- 18-krone-6 und einiger als Modellssubstanzen ausgewählter Nitrophenyläther	8
3. Gegenüberstellung der UV-Spektren der Nitro- phenyläther und der entsprechenden Nitro- phenole	12
C. Spektrophotometrische Bestimmung der Stabilitäts- konstanten des Komplexes Kalium-20-nitro-dibenzo- 18-krone-6-chlorid	18
1. Kurzer Überblick über bisher bestimmte Stabili- tätskonstanten von Komplexen der Alkalimetalle mit makrocyclischen Polyäthern und die dazu eingesetzten Bestimmungsverfahren	18
2. Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten	20

	Seite
a. Methode der kontinuierlichen Veränderungen	20
b. Methode der korrespondierenden Lösungen	23
c. Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven	25
3. Nacharbeitung der Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven durch Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Barium-Sulfonazo III-Komplexes	29
a. Spektren des Sulfonazo III bei verschiedenen pH-Werten und in Gegenwart von Barium-Ionen	30
b. Bestimmung der Komplexzusammensetzung durch Aufnahme der JOB-Kurve	32
c. Bestimmung des differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon_{ML}$	33
d. Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_{ML}	34
e. Fehlerbetrachtung und Korrektur der Konstantenberechnung mit Hilfe des in der Literatur angegebenen differentiellen Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon_{ML}$	36
4. Bestimmung der Stabilitätskonstanten für den Komplex Kalium-20-nitro-dibenzo-18-krone-6-chlo- rid mit Hilfe der Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven	40
a. Spektren der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 ohne und mit Zusatz von Kaliumperchlorat	41
b. Überprüfung der Gültigkeit des Lambert- Beer'schen Gesetzes für den Komplexbildner	43
c. Bestimmung der Komplexzusammensetzung durch Aufnahme der JOB-Kurve	44

	Seite
d. Bestimmung des differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{ML}$	46
e. Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_{ML}	48
f. Fehlerbetrachtung	51
 D. Experimenteller Teil	 64
1. Chemikalien und Lösungen	64
a. Lösungsmittel	64
b. Metallsalze	65
c. Komplexbildner	65
d. Lösungen	67
2. Geräte	69
3. Durchführung der photometrischen Messung	71
a. Herstellung der Meßlösungen	71
b. Messung der Extinktionswerte	75
4. Meßergebnisse	76
a. UV-Spektren	76
b. Spektren von Sulfonazo III ohne und mit Zu- satz von Bariumnitrat	80
c. Eichkurve für Mononitro-krone	80
d. JOB-Kurven	80
e. Photometrische Titrationskurven	81
f. Berechnung der transformierten Titrations- kurven	83

	Seite
E. Zusammenfassung	87
F. Literaturverzeichnis	89

Erläuterung der verwendeten Symbole

$\bar{x}$	Ordinatenabschnitt
A	Extinktionsmodul (Extinktion bei $d = 1 \text{ cm}$)
b	Steigung
c	Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
c_L	totale Konzentration an Ligand
c_M	totale Konzentration an Metall
cm	Zentimeter
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
d	Schichtdicke
E	Extinktion
g	Gramm
HM	Hauptmaximum
i	Anzahl der Meßpunkte pro Probe
j	Anzahl der Proben
k	Ordinatenabschnitt
K_{ML}	Stabilitätskonstante des Komplexes ML
l	Liter
L	Anzahl der Meßpunkte pro Probe
$[L]$	Konzentration freier Liganden L $[\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}]$
m	$\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$
max	Maximum
min	Minimum bzw. Minute
ml	Milliliter

M	Anzahl der Proben
[M]	Konzentration freier Metall-Ionen [Mol · l ⁻¹]
[ML]	Konzentration an Komplex ML [Mol · l ⁻¹]
n	Ligandzahl bzw. Anzahl der Freiheitsgrade
$\bar{n}$	mittlere Ligandzahl
nm	Nanometer
N	maximale Ligandzahl bzw. Anzahl der Meßpunkte
NM	Nebenmaximum
p	negativer dekadischer Logarithmus
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
P	statistische Sicherheit
r	Korrelationskoeffizient
s _a	Standardabweichung des Ordinatenabschnittes
s _b	Standardabweichung der Steigung
s _k	Standardabweichung für die Komplex-Stabilitätskonstante
s _{ΔA}	Standardabweichung für den differentiellen Extinktionsmodul
s _{ΔA₀}	Standardabweichung für den Grenzwert für ΔA
s _{ΔE}	Standardabweichung der differentiellen Extinktion
s _{ΔE₀}	Standardabweichung für den Grenzwert für ΔE
S	Schulter
V	Vertrauensbereich
x _A	$\log \frac{\Delta A}{\Delta A_0 - \Delta A}$

$$y_A \quad \log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta A_0 - \Delta A}$$

$$x_E \quad \log \frac{\Delta E}{\Delta E_0 - \Delta E}$$

$$y_E \quad \log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta E_0 - \Delta E}$$

ΔA	differentieller Extinktionsmodul
ΔA_0	Grenzwert für ΔA für $c_M \gg c_L$
ΔE	differentielle Extinktion
ΔE_0	Grenzwert für ΔE für $c_M \gg c_L$
$\Delta \epsilon_{ML}$	differentieller molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Komplexes ML
$\overline{\Delta \epsilon}_{ML}$	mittlerer differentieller molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Komplexes ML
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge

Anmerkungen:

Arabische Zahlen im Text ohne Klammern verweisen auf die laufenden Nummern der Gleichungen.

Arabische Zahlen im Text mit Klammern verweisen auf die Literaturzusammenstellung.

Eckige Klammern bedeuten: Konzentrationsangabe in Mol $\cdot l^{-1}$ bzw. Dimension.

Anstelle des vollständigen Namens "20-Nitro-dibenzo-18-krone-6" wird meist die kürzere Bezeichnung "Mononitrokrone" benutzt.

A. Einleitung

Die einfach positiv geladenen Ionen der in der ersten Hauptgruppe des Periodensystems stehenden Alkalimetalle gehören auf Grund ihrer komplexchemischen Eigenschaften nach G. SCHWARZENBACH (1) zur Gruppe der A-Metall-Ionen. Sie besitzen Edelgaskonfiguration; die bevorzugt mit Fluor oder Sauerstoff als Liganden bzw. als Ligandatome gebildeten Komplexe werden fast ausschließlich durch elektrostatische Bindungskräfte zusammengehalten. Die Stabilität der Komplexe mit Sauerstoff enthaltenden Liganden wird beträchtlich erhöht, wenn

1. das Sauerstoff-Atom, wie z.B. im Phenolat- und im Carboxylat-Ion, eine negative Ladung trägt und wenn
2. der Komplexligand mehrzähnig ist und ein oder mehrere Chelatringe gebildet werden können.

Die zweite Bedingung wird in fast idealer Weise von den 1967 durch C.J. PEDERSEN (2) erstmals beschriebenen makrocyclischen Polyäthern, den sogenannten "Kronenäthern", erfüllt. Die bisher bekanntgewordenen Stabilitätskonstanten der Komplexe dieser Verbindungen mit den Alkalimetallen liegen in vielen Fällen in der Größenordnung von 10^4 bis 10^6 (3); sie sind damit die stabilsten Alkalimetall-Komplexe, die bisher beschrieben worden sind. In diesem Zusammenhang muß auch auf die Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens einiger makrocyclischer Antibiotika durch W. SIMON und Mitarbeiter (4) und die Darstellung und Verwendung von neuartigen Diaza-polyoxa-Makrocyclen als Komplexliganden durch J.M. LEHN und Mitarbeiter (5) hingewiesen werden. Die makrocyclischen Ringe dieser Verbindungen enthalten neben Sauerstoff Stickstoff als Ligandatom; sie bilden ebenfalls relativ stabile Alkalimetall-Komplexe, die im

Fälle der Lehn'schen Verbindungen als "Kryptate" bezeichnet werden.

Vor kurzem hat R. SCHOEFINIUS (6) erstmals Nitro- und Amino-Derivate eines der einfachsten Kronenäther, nämlich der Dibenzo-18-krone-6, dargestellt, die als Ausgangsprodukte für die Synthese analytisch verwendbarer alkaliselektiver Ionenaustauscher eingesetzt werden sollen.

Es erschien interessant zu sein, die Stabilität eines Alkalimetall-Komplexes des unsubstituierten Kronenäthers mit der eines substituierten zu vergleichen. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, die Stabilitätskonstante des Kalium-Komplexes der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 zu bestimmen. Die Lichtabsorption dieses Mononitro-Derivates im ultravioletten Spektralbereich ist erwartungsgemäß gegenüber der unsubstituierten Verbindung nach längeren Wellenlängen hin verschoben. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit, die gesuchte Komplex-Stabilitätskonstante spektrophotometrisch mit Hilfe der Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven zu bestimmen.

Dieser Bestimmung der Komplex-Stabilitätskonstanten vorangestellt wurde die Aufnahme einer Reihe von UV-Spektren für den unsubstituierten und mononitro-substituierten Kronenäther und für einige ausgewählte Nitrophenyläther und Nitrophenole ohne Zusatz und in Gegenwart von Alkalimetall-Ionen in methanolischer Lösung. Diese Spektren sollten daraufhin untersucht werden, ob ihnen ein qualitativer Hinweis auf eine stattfindende Komplexbildung entnommen werden kann.

B. Diskussion des UV-Spektrums der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 durch Vergleich mit den Spektren des unsubstituierten Kronenäthers und einiger Nitrophenyläther und Nitrophenole ohne und mit Zusatz von Alkalimetall-Ionen

1. Gegenüberstellung der UV-Spektren der Dibenzo-18-krone-6 und ihres Mononitro-Derivates

Bereits in der ersten ausführlichen Arbeit, in der C.J. PEDERSEN (2) über die Darstellung einer großen Zahl von Verbindungen aus der neuen Stoffklasse der makrocyclischen Polyäther und deren komplexchemischen Eigenschaften berichtet, finden sich auch Angaben von UV-Spektren dieser Substanzen. Unter anderem werden die UV-Spektren des hier interessierenden Kronenäthers Dibenzo-18-krone-6 in Benzol und Methanol als Lösungsmittel dargestellt.

Im Gegensatz zu den Polyäthern mit gesättigten Kohlenwasserstoff-Ringen, die im UV-Bereich bei Wellenlängen oberhalb 220 nm nicht absorbieren, besitzen die Verbindungen mit aromatischen Ringen in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 275 nm, das für das Brenzcatechin und das Veratrol charakteristisch ist. Sowohl in seiner ersten Mitteilung als auch in der gemeinsam mit H.K. FFENSDORFF (3) einige Jahre später von C.J. PEDERSEN veröffentlichten Übersicht über die makrocyclischen Polyäther und ihre Komplexe ist ein ziemlich idealisiert gezeichnetes Spektrum der Dibenzo-18-krone-6 in Methanol dargestellt. Aus ihm kann mit Hilfe der experimentellen Angaben für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_{274} dieser Verbindung der auch von den Autoren angeführte Wert von 5200 entnommen werden.

In Abb. 1 sind die von mir gemessenen UV-Spektren der Dibenzo-18-krone-6 und ihres Mononitro-Derivates dargestellt.

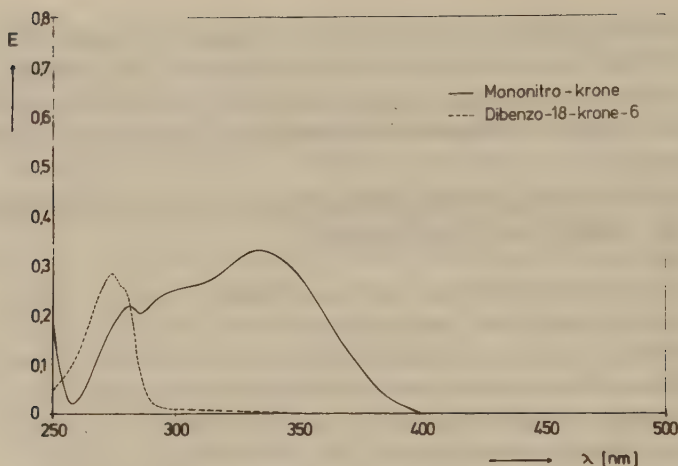


Abb. 1

An dieser Stelle sei auf folgende für alle UV-Spektren des Teiles B der vorliegenden Arbeit geltende experimentelle Bedingungen hingewiesen: Lösungsmittel ist stets Methanol; die Aufnahme der Spektren erfolgt immer im Bereich zwischen 250 - 500 nm; die Konzentration der in Lösung befindlichen Stoffe beträgt jeweils $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Die Lage des Absorptionsmaximums im Spektrum des unsubstituierten Kronenäthers bei 274 nm stimmt mit dem Literaturwert weitgehend überein, der für E_{274} berechnete Wert von 5600 liegt über der von C.J. PEDERSEN angegebenen Zahl. Außerdem weist das von mir gemessene Spektrum bei 279 nm eine deutlich sichtbare Schulter auf. Diese Schulter ist jedoch bei genaueren Betrachtung auch in den von C.J. PEDERSEN (2) angegebenen Originalspektren der Dibenzo-18-krone-6 zu erkennen. Auf das Auftreten dieser

Schulter in Lösungen des Kronenäthers auch ohne Zusatz von Alkalimetall-Ionen wird weiter unten noch eingegangen werden.

Die in dem Spektrum der Dibenzo-18-krone-6 durch das Maximum bei 274 nm und durch die bei 279 nm angedeutete Schulter erkennbaren Banden sind sehr wahrscheinlich π/π^* -Übergängen in dem Elektronensystem des symmetrisch gebauten Moleküls zuzuordnen. Beim Vergleich des Spektrums des unsubstituierten Kronenäthers mit dem seines Mononitro-Derivates erkennt man neben der durch die Einführung der Nitro-Gruppe zu erwartenden Verschiebung der Lichtabsorption zu höheren Wellenlängen zwei neue Banden in der Gegend von 300 nm und bei 335 nm. Diese relativ breiten Absorptionsbanden, die wohl π/π^* -Übergängen im Elektronensystem der substituierten Molekülhälfte zuzuordnen sind und die durch zwei infolge der nun vorliegenden Molekülasymmetrie senkrecht aufeinander stehende Übergangsmomente erklärbar sind, überdecken die relativ schmalen Banden der unsubstituierten Molekülhälfte weitgehend. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient der Mononitro-Verbindung ϵ_{335} besitzt den Wert von 6600.

Abb. 2 zeigt das von mir gemessene Spektrum der Dibenzo-18-krone-6 in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Kaliumperchlorat, das praktisch vollständig mit dem deshalb nicht abgebildeten Spektrum in Gegenwart von Natriumperchlorat übereinstimmt.

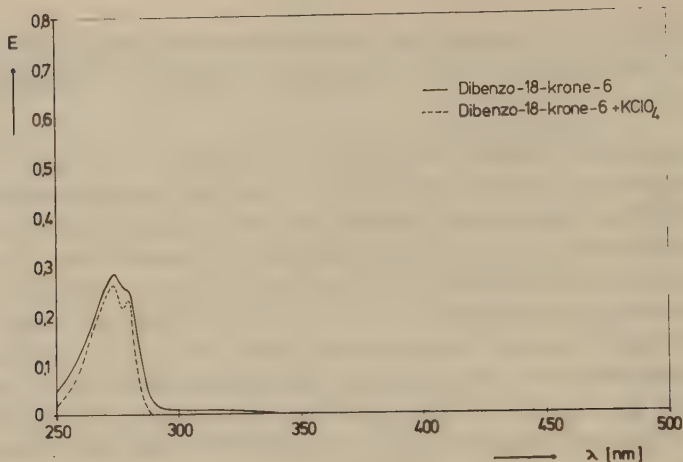


Abb. 2

Entsprechend den bereits von C.J. PEDERSEN (2) mitgeteilten Befunden wird das Spektrum des Kronenäthers durch Komplexbildung mit Metallkationen verändert: Die beiden Banden trennen sich besser auf; die als Schulter bei 279 nm ange-deutete Bande wird dadurch zu einem ausgeprägten Maximum bei 280 nm. Daß durch die Bildung der relativ stabilen Alkalimetall-Komplexe des Kronenäthers, durch die über die vier an den beiden aromatischen Ringen sitzenden Sauerstoff-Atome die beiden π -Elektronensysteme beeinflusst werden, auch Veränderungen des Spektrums des Komplexliganden bewirkt werden, war zu erwarten. Ob die Beobachtung der Schulter bei 279 nm im Spektrum von Alkalimetall-freien Lösungen des Kronenäthers den Normalfall bedeuten oder auf Verunreinigung der Meßlösungen durch Metallspuren zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Von C.J. PEDERSEN (2) wurde jedenfalls an einer Serie von

Spektren der Dibenzo-18-krone-6 in Gegenwart von Kalium-Ionen gezeigt, daß die Höhe des Maximums bei 280 nm ganz wesentlich vom Metall-Ligand-Verhältnis abhängig ist.

Vergleicht man das Spektrum der Mononitro-krone in Gegenwart von äquimolaren Mengen an Kaliumperchlorat mit dem Spektrum des Kronenäthers ohne Zusatz des Metallsalzes (Abb. 3), so sieht man, daß sich in diesem Falle die Komplexbildung durch eine Veränderung des Spektrums bemerkbar macht. Am meisten fällt wiederum die Verstärkung des Maximums bei 280 nm auf. Die Beeinflussung des Spektrums durch Zusatz von Natriumperchlorat erfolgt qualitativ in gleicher Weise. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Veränderung des Spektrums der Mononitro-krone durch Komplexbildung bei 280 nm im Teil C dieser Arbeit als Grundlage für die spektrophotometrische Bestimmung der Stabilitätskonstante des Kalium-mononitrokrone-Komplexes dient.

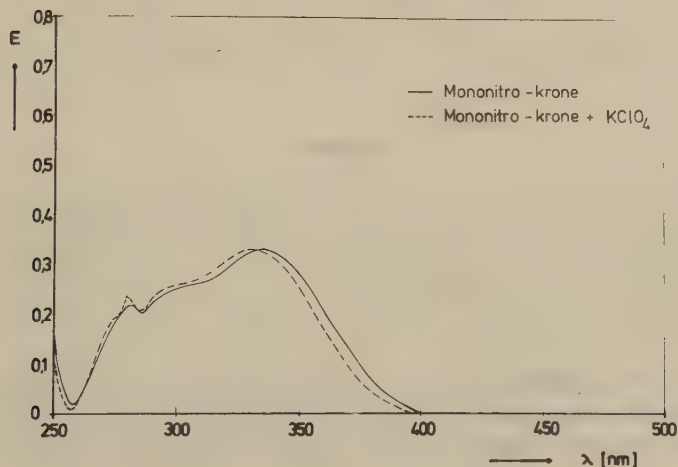
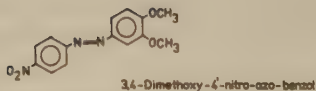
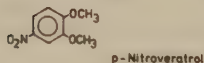
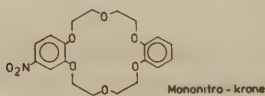


Abb. 3

2. Vergleich der UV-Spektren der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 und einiger als Modellsubstanzen ausgewählter Nitro-phenyläther

Um die Zuordnung der in den UV-Spektren der beiden Kronen-äther auftretenden Banden noch weiter abzusichern, wurden anschließend die Spektren einiger Modellsubstanzen gemessen. Diese Spektren sollten außerdem weitere Auskünfte über eventuell auftretende Veränderungen durch Komplexbildung der Modellsubstanzen mit Alkalimetall-Ionen geben. Zunächst wurden die beiden Verbindungen p-Nitroveratrol und 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azo-benzol untersucht, deren Strukturformel noch einmal der Formel der Mononitro-Krone gegenübergestellt werden:



Diesen Formelbildern ist zu entnehmen, daß das p-Nitroveratrol als Modellsubstanz für die substituierte Seite des Kronen-äther-Moleküls dient. In der zweiten Modellsubstanz ist

das Molekülgerüst des p-Nitroveratrols durch Einschlebung eines Benzolringes und der Azo-Gruppe zwischen die Nitro-Gruppe und den ursprünglichen Benzol-Ring verlängert worden.

Die Spektren der drei miteinander zu vergleichenden Verbindungen sind in Abb. 4 dargestellt.

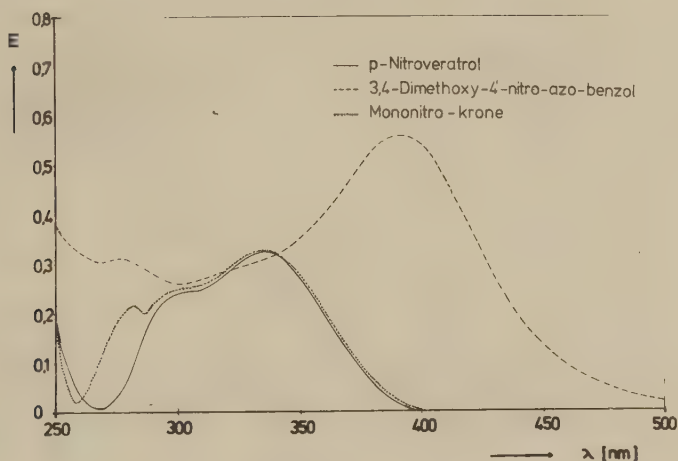


Abb. 4

Das Spektrum des p-Nitroveratrols stimmt mit dem längerwelligen Teil des Spektrums der Mononitro-krone sehr gut überein, wodurch die im vorangegangenen Abschnitt getroffene Bandenzuordnung abgesichert wird. Daß die Absorption durch die Azo-Verbindung auf Grund der Verlängerung des beteiligten Elektronensystems langwellig verschoben ist und auch höhere Extinktionswerte auftreten, war zu erwarten. Die Lagen der in dem Spektrum der Azo-Verbindung auftretenden Maxima und Minima stimmen sehr gut mit den Angaben von

K. KOKKINOS und R. WIZINGER (7) überein, die diese Substanz vor kurzem dargestellt und ihr UV-Spektrum mit Äthanol als Lösungsmittel gemessen haben.

Die Abb. 5 zeigt, daß das Spektrum des p-Nitroveratrols durch Zusatz der gleichen bzw. der doppelten molaren Menge an Natriumperchlorat praktisch nicht verändert wird.

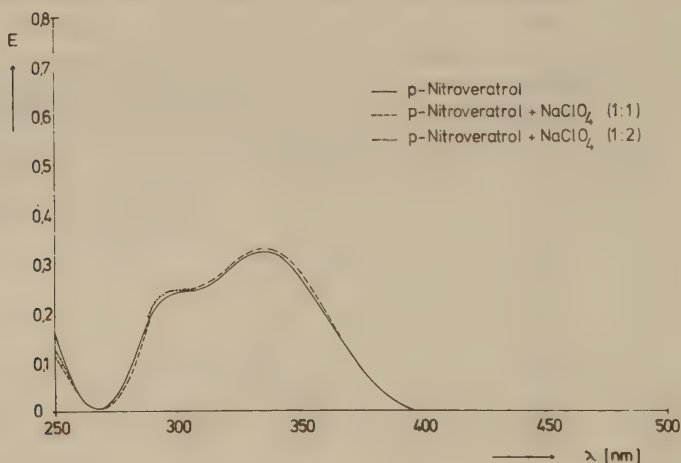


Abb. 5

Das Spektrum des p-Nitroveratrols veränderte sich ebenfalls nicht in Gegenwart entsprechender Mengen von Kaliumperchlorat. Auch das Spektrum der untersuchten Azoverbindung blieb nach Zusatz von Alkalimetall-Ionen unverändert. Es ist leicht einzusehen, daß die Stabilitätskonstanten von sich bildenden Komplexen der Alkalimetall-Ionen mit den nur zweizähligen Liganden p-Nitroveratrol bzw. 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azo-benzol um mehrere Größenordnungen niedriger liegen werden, als die der Alkalimetall-Komplexe der

makrocyclischen Kronenäther mit ihren räumlich optimal angeordneten sechs Sauerstoff-Ligandatomen.

Als weitere Vergleichssubstanz wurde dann das p-Nitro-anisol herangezogen, dessen Spektrum zusammen mit dem des p-Nitroveratrols in Abb. 6 dargestellt ist.

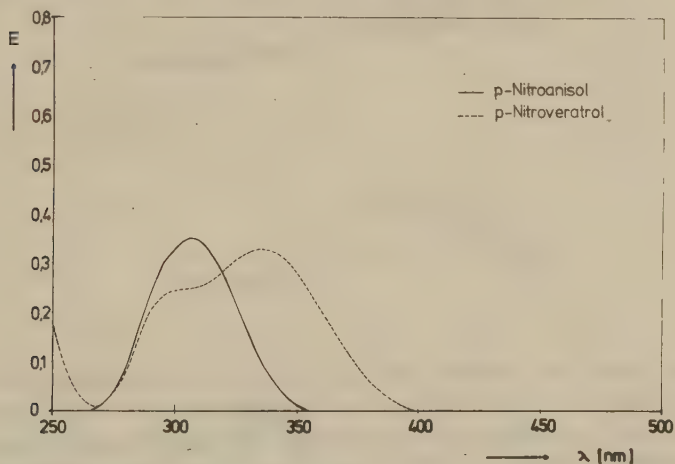
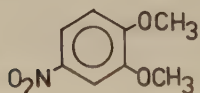


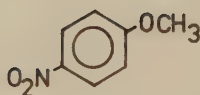
Abb. 6

Erwartungsgemäß besitzt dieser einfachste Nitrophenyläther auf Grund seines symmetrisch gebauten Moleküls im Gegensatz zum unsymmetrischen p-Nitroveratrol nur eine Absorptionsbande. Der Bande mit dem Maximum bei 306 nm im Spektrum des p-Nitroanisols, die einem π/π^* -Übergang mit parallel zur Hauptachse des symmetrischen Moleküls gerichteten Übergangsmoment zuzuordnen ist, entspricht im Spektrum des p-Nitroveratrols die Bande bei 335 nm. Die durch die Schulter zwischen 300 und 310 nm angedeutete zweite Bande des p-Nitroveratrols wird dann einem Übergang mit senkrecht

zur Molekülachse stehendem Übergangsmoment zugeordnet.



p - Nitroveratrol



p - Nitroanisol

Auf eine Darstellung der Spektren des p-Nitroanisols in Gegenwart von Natrium- bzw. Kaliumperchlorat wird verzichtet, da eine Veränderung der Spektren des nur noch einzähnigen Komplexliganden durch Komplexbildung erwartungsgemäß nicht auftritt.

3. Gegenüberstellung der UV-Spektren der Nitrophenyläther und der entsprechenden Nitrophenole

Abschließend wurden die Spektren der als Modellsubstanzen herangezogenen Nitrophenyläther p-Nitroveratrol und p-Nitroanisol mit den Spektren der entsprechenden freien Phenole verglichen, wobei auch das 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit berücksichtigt wurde.

Abb. 7 zeigt zunächst die Spektren des p-Nitroveratrols und des p-Nitrobrenzcatechins.

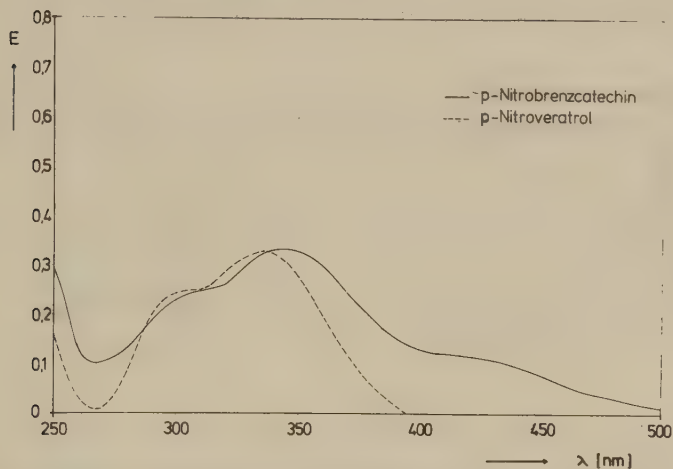


Abb. 7

Auf Grund des sich einstellenden Gleichgewichtes für die Protonenübergangsreaktion zwischen dem p-Nitrobrenzcatechin und dem Lösungsmittel Methanol ist schon in der reinen methanolischen Lösung des freien Phenols eine als Schulter angedeutete dritte Bande bei etwa 420 nm zu erkennen, die einem Übergang in dem Elektronensystem des im Gleichgewicht vorliegenden Phenolat-Ions zuzuordnen ist.

Die Spektren der drei freien Phenole p-Nitrophenol, p-Nitrobrenzcatechin und Pikrinsäure werden in Abb. 8 einander gegenübergestellt.

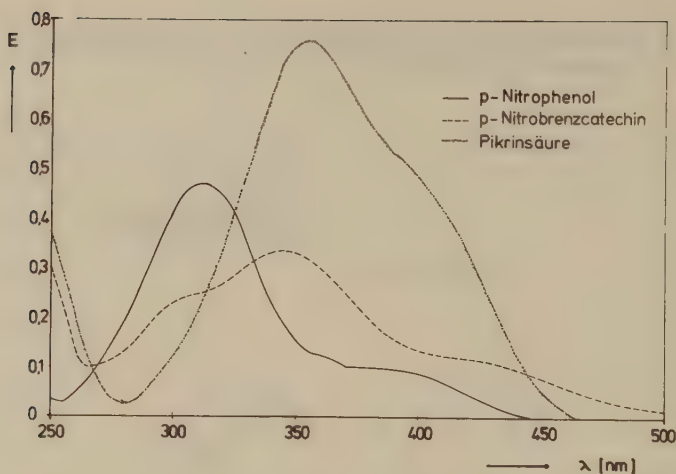


Abb. 8

Auch im Spektrum des p-Nitrophenols ist die sich andeutende Bande als Schulter bei etwa 390 nm zu sehen, die dem im Gleichgewicht vorliegenden p-Nitrophenolat-Ion zuzuordnen ist. Auf die Deutung des Spektrums der Pikrinsäure in Methanol soll hier nicht näher eingegangen werden; jedoch dürfte es sich bei der auftretenden sehr intensiven Bande bei 355 nm um einen Übergang handeln, der dem unter den gewählten Meßbedingungen überwiegend vorliegenden Pikrat-Ion zuzuordnen ist. Weitere Hinweise zur Diskussion der Spektren des p-Nitrophenols und der Pikrinsäure sind den ausführlichen Arbeiten von J. EISENBRAND und H. von HALBAN (8) und G. KORTÜM (9) zu entnehmen.

Die letzten drei Spektrendarstellungen dieses Abschnittes beschäftigen sich mit der Veränderung der Spektren der freien Phenole durch Zugabe von Natrium- bzw. Kaliummethyolat.

Aus diesen Spektren geht hervor, daß durch den stattfindenden Protonenübergang von den freien Phenolen auf die zugesetzten Methylat-Ionen die Phenol-Banden an Intensität abnehmen, während sich die Banden für die entstehenden Phenolat-Ionen voll ausbilden.

Abb. 9 zeigt das Spektrum des p-Nitrobrenzcatechins ohne und in Gegenwart von Natriummethylat im Verhältnis 1 : 1 bzw. 1 : 2.

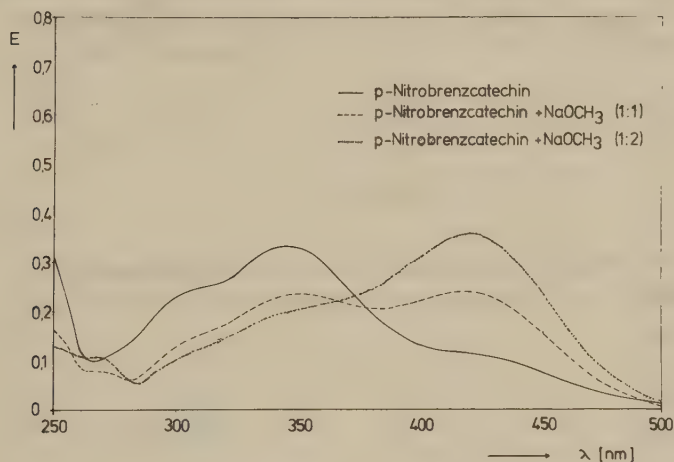


Abb. 9

Abb. 10 stellt das Spektrum des p-Nitrobrenzcatechins den beiden Spektren gegenüber, die in Gegenwart von Natrium- bzw. Kaliummethylat im Verhältnis 1 : 2 entstehen. Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß die Bandenverschiebung durch Natriummethylat stärker erfolgt als durch Kaliummethylat.

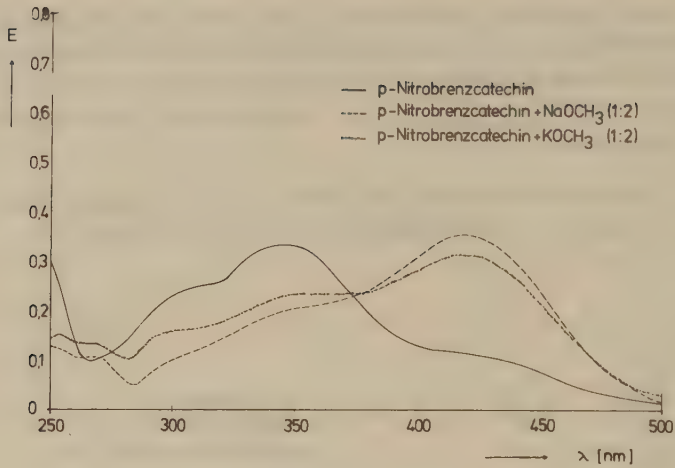


Abb. 10

Abb. 11 zeigt den analogen Fall für p-Nitrophenol in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Natriummethylat.

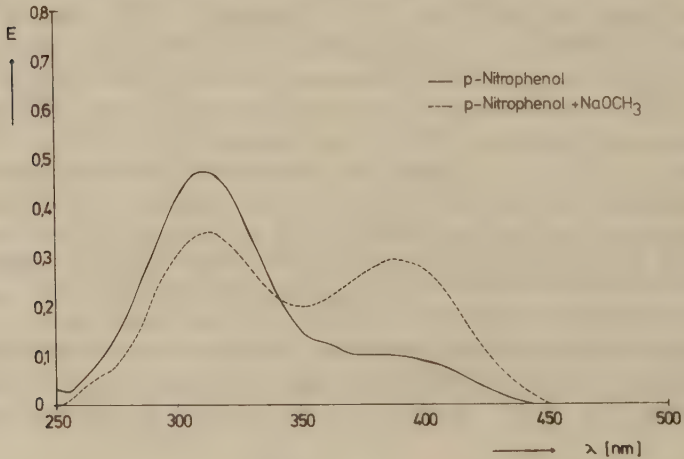


Abb. 11

Das entsprechende Spektrum in Gegenwart von Kaliummethylat ist mit dem Natriummethylat-Spektrum identisch. Erwartungsgemäß ändert sich die Lage der Bande im Spektrum der Pikrinsäure durch Zugabe von Natrium- bzw. Kaliummethylat nicht.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in den Spektren der freien Phenole durch Zusatz von Alkalimethylat lediglich eine Bandenverschiebung zugunsten der Phenolat-Bande stattfindet. Eine Veränderung der Spektren durch Komplexbildung ist nicht festzustellen. Dabei bleibt allerdings die Ausbildung einer schwachen Bande im Bereich von 260 - 280 nm unerklärt.

C. Spektrophotometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Komplexes Kalium-20-nitro-dibenzo-18-krone-6-chlorid

1. Kurzer Überblick über bisher bestimmte Stabilitätskonstanten von Komplexen der Alkalimetalle mit makrocyclischen Polyäthern und die dazu eingesetzten Bestimmungsverfahren

Auf die wohl einzigartige Eigenschaft der makrocyclischen Polyäther, mit den Ionen der in der ersten Hauptgruppe des Periodensystems stehenden Alkalimetalle recht stabile Komplexe zu bilden, ist in den vorangegangenen Abschnitten der vorliegenden Arbeit bereits hingewiesen worden. Obwohl bereits im Jahre 1972, als C.J. PEDERSEN und H.K. FRENSDORFF (3) einen Übersichtsartikel über "Makrocyclische Polyäther und ihre Komplexe" veröffentlichten, mehr als sechzig makrocyclische Polyäther synthetisiert worden waren, existierten zu diesem Zeitpunkt nur wenige Angaben über Stabilitätskonstanten von Komplexen der Alkalimetallionen mit diesen Komplexbildnern. Da die Benzolringe enthaltenden Polyäther und ihre Alkalimetall-Komplexe in Wasser nur sehr schlecht löslich sind, ermittelte H.K. FRENSDORFF (10) eine Reihe von Komplex-Stabilitätskonstanten in Methanol als Lösungsmittel. In der nachstehend aufgeführten Tabelle 1 sind die gefundenen Zahlenwerte für die Alkalimetall-Ionen Na^+ , K^+ und Cs^+ und eine Reihe von Polyäthern zusammengestellt. Die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte sind die dekadischen Logarithmen der Stabilitätskonstanten für die 1:1-Komplexe, die sich entsprechend der Gleichung $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$ bilden. Die Konstante ist definiert durch den Quotienten des Massenwirkungsgesetzes:

$$(1) \quad K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

Tab. 1: Stabilitätskonstanten von Polyäther-Kationen-Komplexen in Methanol (25°), bezogen auf K in l/mol.

Polyäther	log K		
	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
Tetramethyl-(12)krone-4	1,4	-	-
Perhydrodibenzo-(14)krone-4	2,2	1,3	-
Perhydrobenzo-(15)krone-5	3,7	3,6(a)	2,8(a)
(18)Krone-6	4,3	6,1	4,6
Perhydrobenzo-(18)krone-6	4,1	5,9	4,3
Perhydrodibenzo-(18)krone-6	4,1	6,0	4,6
(A-Isomeres)			
Perhydrodibenzo-(18)krone-6	3,7	5,4	3,5
(B-Isomeres)			
Dibenzo-(18)krone-6	4,4	5,0	3,6(b)
Dibenzo-(21)krone-7	2,4	4,3	4,2
Dibenzo-(24)krone-8	-	3,5	3,8
Dibenzo-(30)krone-10	2,0	4,6	-
CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₅ OCH ₃	1,5	2,2	-

(a) Polyäther:Kation = 2:1; log K = 1,9

(b) Polyäther:Kation = 2:1; log K = 2,9

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Maximum der Komplexstabilität in fast allen Fällen beim Kalium liegt. Auf eine Diskussion der Abhängigkeit der Komplexstabilität von der Struktur des vorliegenden makrocyclischen Polyäthers soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. H.K. FRENSDORFF (10) bestimmte die angegebenen Stabilitätskonstanten durch potentiometrische Titration mit Hilfe von ionenselektiven Elektroden.

Andere Autoren haben Stabilitätskonstanten für Komplexe der Alkalimetalle mit Kronenverbindungen durch kalorimetrische

Titration (11), auf indirektem Wege aus Leitfähigkeits- und Potentialmessungen an Phospholipid-Doppelschichten (12) und schließlich mit Hilfe spektroskopischer Methoden (13) bestimmt.

2. Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten

Seit dem Beginn der Entwicklung von lichtelektrischen Spektrophotometern, die eine immer genauere Extinktionsmessung an Lösungen gestatteten, haben die Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Eine vollständige Übersicht über die bis etwa 1960 beschriebenen verschiedenen Methoden gibt H.L. SCHLÄFER (14) in dem Abschnitt VIII: "Spektrophotometrische Methoden" seines Buches "Komplexbildung in Lösung".

Von den dort beschriebenen Verfahren werden nachstehend die beiden sehr häufig eingesetzten Methoden der "kontinuierlichen Veränderungen" und der "korrespondierenden Lösungen" kurz charakterisiert. Im Anschluß daran soll das in der vorliegenden Arbeit benutzte Verfahren der transformierten photometrischen Titrationskurven, das vor wenigen Jahren in der Literatur angegeben worden ist, beschrieben werden.

a) Methode der kontinuierlichen Veränderungen

Die wesentlichen Grundlagen der Methode der kontinuierlichen Veränderungen, gelegentlich auch als Methode der kontinuierlichen Variation bezeichnet, wurden bereits in den Jahren 1910 bis 1912 von I. OSTROMISLENSKY (15) und von R.B. DENISON (16) dargestellt. Aber erst nachdem sie etwa zwanzig Jahre später von P. JOB (17) ausführlich diskutiert

und erweitert worden war, wurde sie unter der Bezeichnung "Job'sche Methode" vor allem zur Bestimmung der Zusammensetzung von einkernigen Komplexen der allgemeinen Formel $[ML_n]$ und der entsprechenden Stabilitätskonstanten eingesetzt.

Mischt man äquimolare Stammlösungen der beiden Komplexkomponenten M und L unter Konstanthaltung der Summe der Volumina der Einzellösungen in verschiedenen Verhältnissen miteinander, so enthält diejenige Mischung die maximale Menge des gebildeten Komplexes $[ML_n]$, in der die Komponenten M und L in demselben Mischungsverhältnis wie im gebildeten Komplex vorliegen. Da eine direkte Messung der Komplexkonzentration in den meisten Fällen nicht möglich sein wird, erfolgt die Feststellung der maximalen Komplexkonzentration durch Messung einer dazu geeigneten physikalischen Eigenschaft des Komplexes, z.B. seines Lichtabsorptionsvermögens. Ist die ausgewählte physikalische Eigenschaft nur von der vorliegenden Komplexkonzentration abhängig, so kann die Zusammensetzung des Komplexes direkt der Job-Kurve entnommen werden, die man durch Auftragung der Extinktion E der Einzellösungen gegen die Zusammensetzung der Mischungen erhält. Hängt die gemessene Eigenschaft auch von den Komponenten M und L ab, so kann, falls sich die Eigenschaft additiv verhält, eine Differenzkurve konstruiert werden.

Abb. 12 zeigt eine solche Job-Kurve und die dazugehörige Differenzkurve für einen Fall, in dem neben dem Komplex die Komponente L bei der gewählten Meßwellenlänge an der Lichtabsorption beteiligt ist.

Die Lage des Maximums in der Differenzkurve bei $x = 0,5$ weist auf das Vorliegen eines 1:1-Komplexes hin.

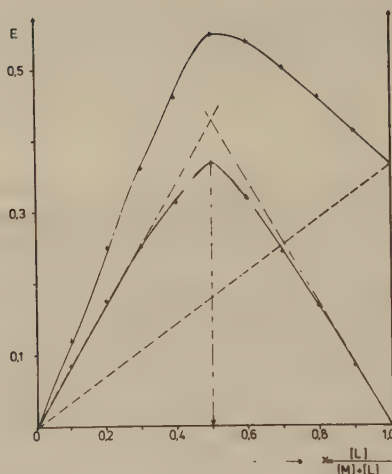


Abb. 12

Zur Bestimmung der Komplex-Stabilitätskonstanten für 1:1-Komplexe haben Y. SCHAEPI und W.D. TREADWELL (18) und G. SCHWARZENBACH (19) Rechenverfahren beschrieben. Im ersten Verfahren wird der Extinktionswert E für den Schnittpunkt der beiden an die Job-Kurve konstruierten Tangenten für $x = 0$ und $x = 1$ benötigt, im zweiten Verfahren die Steigung einer der beiden Tangenten.

Die Auswertung von Job-Kurven zur Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten kann nur unter verschiedenen Voraussetzungen erfolgen. Die wichtigste und meist nicht erfüllte unter ihnen ist, daß unter den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen nur ein einziger Komplex gebildet wird.

b) Methode der korrespondierenden Lösungen

Sind die beiden Komponenten M und L an Stufengleichgewichten beteiligt, so gilt für die durchschnittliche Zahl an Liganden L pro Zentral-Ion M:

$$(2) \quad \bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{K_1[L] + 2K_2[L]^2 + \dots + NK_N[L]^N}{1 + K_1[L] + K_2[L]^2 + \dots + K_N[L]^N}$$

Diese Gleichung wird auch als Bildungsfunktion des betrachteten Systems bezeichnet, die Kurve die man durch Darstellung von $\bar{n}$ als Funktion von $-\log[L] \equiv -p[L]$ erhält, heißt Bildungskurve.

Die Bildungsfunktion $\bar{n}$ und die dazugehörige unbekannte Ligandkonzentration $[L]$ können nach einem von J. BJERRUM (20) erstmals angegebenen Verfahren spektrophotometrisch bestimmt werden. Dazu werden zwei Lösungen mit verschiedenen Gesamtkonzentrationen c'_M und c'_L bzw. c''_M und c''_L untersucht, die die gleiche prozentuale Verteilung der auftretenden Komplexe, d.h. die gleiche Extinktion E besitzen. Für solche "korrespondierenden Lösungen" gilt:

$$(3) \quad \bar{n} = \frac{c'_L - [L]}{c'_M} = \frac{c''_L - [L]}{c''_M}$$

In Abb. 13 sind die Geraden für drei verschiedene c_M -Werte dargestellt, die im sogenannten "Eichkurvenverfahren" gewonnen wurden. Alle miteinander verbundenen Wertepaare zweier verschiedener Eichgeraden mit übereinstimmenden Werten für die Extinktion E stellen korrespondierende Lösungen dar.

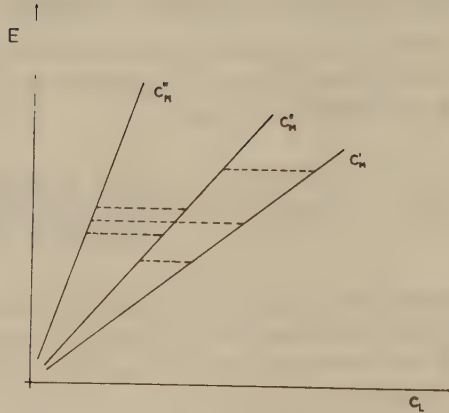


Abb. 13

Diese Wertepaare führen mit folgenden Gleichungen zu $\bar{n}$ und $[L]$:

$$(4) \quad \bar{n} = \frac{C_L' - C_L''}{C_M' - C_M''}$$

$$(5) \quad [L] = \frac{C_M' C_L'' - C_M'' C_L'}{C_M' - C_M''}$$

Mit Hilfe dieser so gewonnenen Größen können dann die Werte für die in der Bildungsfunktion auftretenden Stabilitätskonstanten K_1 bis K_N berechnet werden. Diese Rechnung wird besonders einfach, wenn $N = 1$ ist, d.h. wenn sich nur ein 1:1-Komplex gebildet hat.

Auch die Anwendung des Verfahrens der korrespondierenden Lösungen ist an die Erfüllung einiger Voraussetzungen geknüpft, von denen eine besonders schwerwiegend ist: Die Lichtabsorption durch die Komponente L muß gegenüber der Absorption durch die gebildeten Komplexe vernachlässigbar

klein sein. In vielen Fällen kann dieser Forderung durch die Wahl einer geeigneten Meßwellenlänge entsprochen werden.

c) Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven

In einem Aufsatz über die "Spektralphotometrische Untersuchung der Reaktion von Bariumionen mit Sulfonazo III" beschrieben die drei tschechoslowakischen Autoren Z. SLOVAK, J. FISCHER und J. BORAK (21) vor wenigen Jahren erstmals ein neues Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten, das sie durch weitere Untersuchungen (22-25) erheblich erweiterten und das von ihnen als Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven bezeichnet wurde.

Die in der vorliegenden Arbeit bei der spektrophotometrischen Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Komplexes Kalium-monomitro-dibenzo-18-krone-6-chlorid verwendete einfachere Variante dieser Methode geht dabei von folgenden Voraussetzungen aus:

Zunächst wird für den Grenzwert des differentiellen Extinktionsmoduls ΔA_0 , der in Lösung für die Bedingung $c_M \gg c_L$ experimentell ermittelt werden kann, folgender Zusammenhang abgeleitet:

$$(6) \quad \Delta A_0 = \frac{c_L}{n} \cdot \Delta \epsilon_{MLn}$$

Diese Ableitung erfolgt für die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung $[M_n L_n]$ durch Einsetzen der Gleichgewichtskonzentrationen des Massenwirkungsgesetzes in die Gleichung für das Gesetz von Bouguer-Lambert-Beer unter

der Annahme, daß der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_M der Komponenten M bei der gewählten Meßwellenlänge praktisch gleich 0 ist. Der differentielle Extinktionsmodul ΔA ist die auf 1 cm Schichtdicke bezogene Differenz der Extinktion E, die man durch Messung einer Mischung der Komplexkomponenten M und L gegen eine gleichkonzentrierte Lösung der Komponenten L allein erhält. Entsprechend ist der differentielle molare dekadische Extinktionskoeffizient $\Delta\epsilon_{MLn}$ definiert:

$$(7) \quad \Delta\epsilon_{MLn} \equiv \epsilon_{MLn} - n\epsilon_L$$

In den Fällen, in denen die Komponenten M und L praktisch ausschließlich unter Bildung eines 1:1-Komplexes miteinander reagieren, also $m = n = 1$, vereinfacht sich die Gleichung für ΔA_0 zu:

$$(8) \quad \Delta A_0 = c_L \cdot \Delta\epsilon_{ML}$$

Der für die Bestimmung der Komplex-Stabilitätskonstanten K_{ML} wichtige Wert für $\Delta\epsilon_{ML}$ wird durch die punktuelle Aufnahme mehrerer photometrischer Titrationskurven für ausgewählte c_L -Werte (c_L^I , $c_L^{\#}$, c_L^{III} usw.) durch Messung von ΔA in Abhängigkeit von c_M gewonnen. Aus solchen Kurven, wie sie in Abb. 14 dargestellt sind, erhält man für $c_M \gg c_L$ den Wert für ΔA_0 .

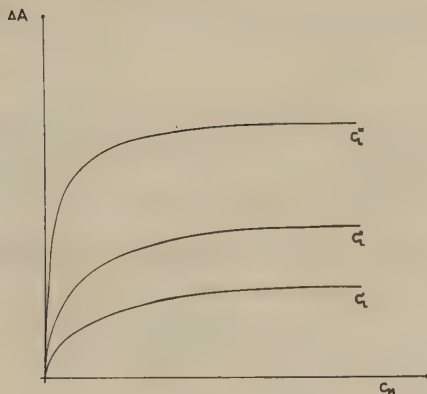


Abb. 14

Durch Einsetzen der Beziehungen für ΔA bzw. ΔA_0 in den Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes für die Bildung des 1:1-Komplexes [ML]

$$(1) \quad K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

und weitere Umwandlung, Logarithmieren und Vereinfachung wird folgende Gleichung für die transformierte photometrische Titrationskurve erhalten:

$$(9) \quad \log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta A_0 - \Delta A} = - \log \frac{\Delta A}{\Delta A_0 - \Delta A} + k$$

Darin steht:

$$(10) \quad k = \log K_{ML} - \log \Delta \epsilon_{ML}$$

Diese Gleichung stellt, wie die Abb. 15 zeigt, eine Gerade mit den beiden Variablen

$$\log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta A_0 - \Delta A} \quad \text{und} \quad \log \frac{\Delta A}{\Delta A_0 - \Delta A}$$

der Steigung -1 und dem Ordinatenabschnitt k dar.

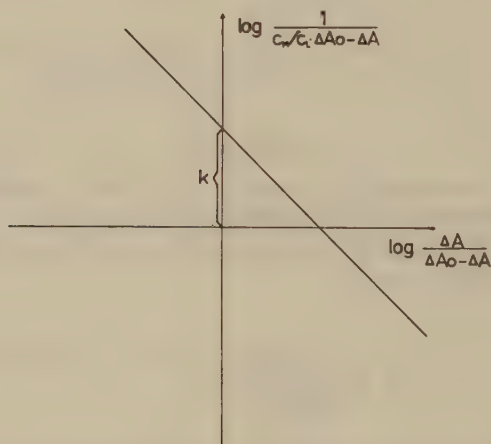


Abb. 15

Durch Übertragung der Meßpunkte aus den experimentell erhaltenen photometrischen Titrationskurven der Abb. 15 in Verbindung mit den dazugehörigen Werten für ΔA_0 in die Geradengleichung sollte eine Gerade mit der geforderten Steigung -1 erhalten werden, aus deren Ordinatenabschnitt k unter Verwendung des vorher bestimmten differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{ML}$ nach

$$(11) \quad \log K_{ML} = k + \log \Delta \epsilon_{ML}$$

die gesuchte Komplex-Stabilitätskonstante erhalten wird.

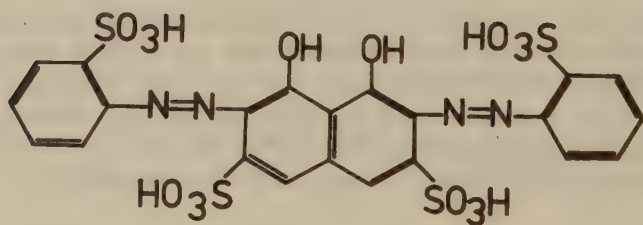
Die Anwendbarkeit der Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven zur Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten wird begrenzt durch die beiden folgenden Bedingungen: Innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches sollte sich nur ein einziger Komplex bilden, und es sollte sich dabei um einen relativ schwachen Komplex handeln. Da gerade diese beiden Bedingungen bei der Bildung des Kalium-Komplexes der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 weitgehend erfüllt sind, wurde die Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven zur spektrophotometrischen Bestimmung der Stabilitätskonstanten dieses Komplexes ausgewählt.

3. Nacharbeitung der Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven durch Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Barium-SulfonazoIII-Komplexes

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten mit Hilfe transformierter photometrischer Titrationskurven sollte vor ihrer Anwendung auf die Untersuchung der Komplexbildungsreaktion zwischen dem Kalium-Ion und der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 zunächst an einem bereits in der Literatur beschriebenen Beispiel auf ihre Reproduzierbarkeit und die zu erreichende Genauigkeit überprüft werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Bestimmung der Stabilitätskonstanten des 1:1-Komplexes zwischen dem Barium-Ion und dem analytischen Reagens Sulfonazo III herangezogen, die von Z. SLOVAK, J. FISCHER und J. BORAK (21) erstmals durchgeführt wurde.

Die Verbindung Sulfonazo III, die in den vergangenen Jahren als Reagens bei der spektrophotometrischen Bestimmung von Barium und zur volumetrischen Sulfat-Bestimmung eingesetzt wurde, ist die 2,7-Bis [azo-2-sulfophenyl]-chromotropsäure und besitzt folgende Strukturformel:



Im Gegensatz zur Untersuchung der genannten Autoren wurde in der vorliegenden Arbeit das Reagens in einer im Handel erhältlichen Qualität ohne eine weitere vorangestellte Reinigung verwendet.

a) Spektren des Sulfonazo III bei verschiedenen pH-Werten und in Gegenwart von Barium-Ionen

Es wurden zunächst die Absorptionsspektren des Sulfonazo III in $1 \cdot 10^{-5}$ molaren wässrigen Lösungen im sichtbaren Spektralbereich bei zwei verschiedenen pH-Werten gegen Wasser als Vergleichslösung aufgenommen. Die beiden pH-Werte von 2,6 bzw. 11,5 wurden durch Zugabe von Perchlorsäure bzw. Natronlauge eingestellt. Außerdem wurde das Spektrum einer

Mischung von $1 \cdot 10^{-5}$ molarer Sulfonazo III- und $1 \cdot 10^{-5}$ molarer Bariumnitrat-Lösung bei einem pH-Wert von 2,55 (Perchlorsäure) gegen eine $1 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von Sulfonazo III bei dem gleichen pH-Wert als Blindlösung gemessen. Die dabei erhaltenen Absorptionsspektren 1: Sulfonazo III bei pH = 2,6; 2: Sulfonazo III bei pH = 11,5; 3: Barium-Sulfonazo III-Komplex bei pH = 1,55 zeigt Abb. 16.

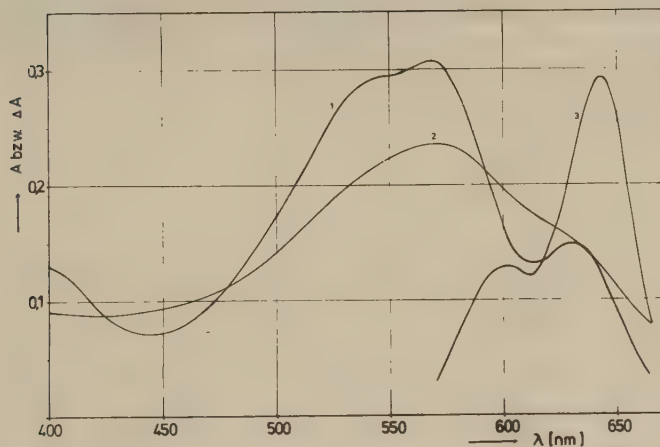


Abb. 16

Aufgetragen ist der Extinktionsmodul A bzw. der differentielle Extinktionsmodul ΔA gegen die Wellenlänge λ .

Die Spektren stimmen mit den in der Literatur (21) angegebenen weitgehend überein. Das Absorptionsmaximum für den sich bildenden Barium-Sulfonazo III-Komplex liegt bei $\lambda_{\max} = 642 \text{ nm}$ (Literaturwert für $\lambda_{\max} = 642 \pm 2 \text{ nm}$).

b) Bestimmung der Komplexzusammensetzung durch Aufnahme der JOB-Kurve

Nach der Ermittlung der Spektren des Sulfonazo III bei verschiedenen pH-Werten und in Gegenwart von Barium-Ionen wurde nun die Zusammensetzung des sich bildenden Barium-Sulfonazo III-Komplexes mit Hilfe der in einem vorangegangenen Abschnitt bereits ausführlich beschriebenen Methode der kontinuierlichen Variation nach JOB bestimmt. Es wurden durch Messung der ΔA -Werte einer Reihe von Mischungen aus äquimolaren Lösungen des Metall-Ions und des Komplexbildners ($c_L = c_M = 1 \cdot 10^{-4}$) bei der Wellenlänge $\lambda = 642 \text{ nm}$ die Ausgangswerte für die vorliegende JOB-Kurve, die in Abb. 17 dargestellt ist, ermittelt.

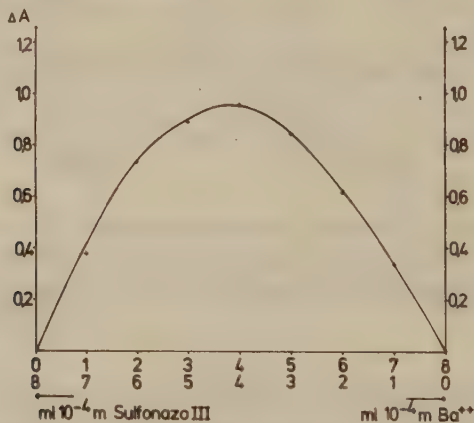


Abb. 17

Aus der Lage des Maximums dieser Kurve bei $c_L = c_M$ ist zu entnehmen, daß sich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ein 1:1-Komplex aus Barium-Ionen und Sulfonazo III bildet. Auf die geringfügige Abweichung der Lage des Maximums zu höheren Werten für c_L hin wird später noch einzugehen sein.

c) Bestimmung des differentiellen molaren dekadischen
Extinktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{ML}$

Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_{ML} für den Barium-Sulfonazo III-Komplex mit Hilfe des Verfahrens der transformierten Titrationskurven muß der differentielle molare dekadische Extinktionskoeffizient $\Delta \epsilon_{ML}$ des Komplexes bekannt sein. Er wurde durch die punktuelle Aufnahme von drei photometrischen Titrationskurven für die c_L -Werte = 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Die Messung der ΔA -Werte erfolgte wiederum bei der Wellenlänge $\lambda = 642 \text{ nm}$. Die erhaltenen Kurven zeigt die Abb. 18.

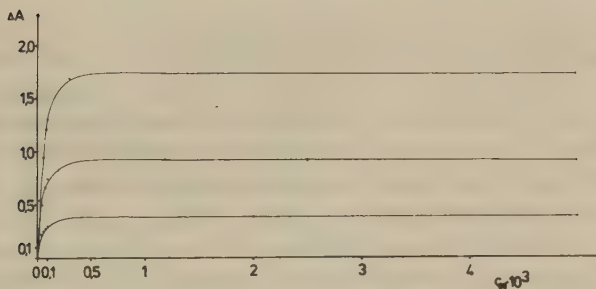


Abb. 18

Jede dieser Kurven liefert einen Wert für ΔA_0 , aus dem dann weiter mit Hilfe der aus Gleichung (8) abgeleiteten Beziehung

$$(12) \quad \Delta \epsilon_{ML} = \frac{\Delta A_0}{c_L}$$

der differentielle molare dekadische Extinktionskoeffizient $\Delta \epsilon_{ML}$ zu berechnen ist.

Die aus den drei Titrationskurven erhaltenen Werte für ΔA_0 und die daraus berechneten Werte für $\Delta \epsilon_{ML}$ sind in Tab. 2 aufgeführt:

Tab. 2:

$c_L = 1 \cdot 10^{-4}$	$\Delta A_0 = 1,735$	$\Delta \epsilon_{ML} = 1,735 \cdot 10^4$
$c_L = 5 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_0 = 0,918$	$\Delta \epsilon_{ML} = 1,830 \cdot 10^4$
$c_L = 2 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_0 = 0,389$	$\Delta \epsilon_{ML} = 1,945 \cdot 10^4$

Für die Berechnung der Komplex-Stabilitätskonstanten K_{ML} wurde der aus den drei angegebenen $\Delta \epsilon_{ML}$ -Werten erhaltene Mittelwert $\overline{\Delta \epsilon_{ML}} = 1,84 \cdot 10^4$ eingesetzt.

d) Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_{ML}

Durch Einsetzen der bei der Aufnahme der drei photometrischen Titrationskurven gemessenen ΔA -Werte und der dazugehörigen Werte für ΔA_0 , c_L und c_M in die Gleichung 9 wurden 21 Wertepaare für die Ausdrücke

$$\log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta A_0 - \Delta A} \quad \text{und} \quad \log \frac{\Delta A}{\Delta A_0 - \Delta A} \quad \text{berechnet.}$$

Von diesen errechneten Werten wurden insgesamt 16 zur Ermittlung der transformierten Titrationskurve verwendet, die in Abb. 19 dargestellt ist.

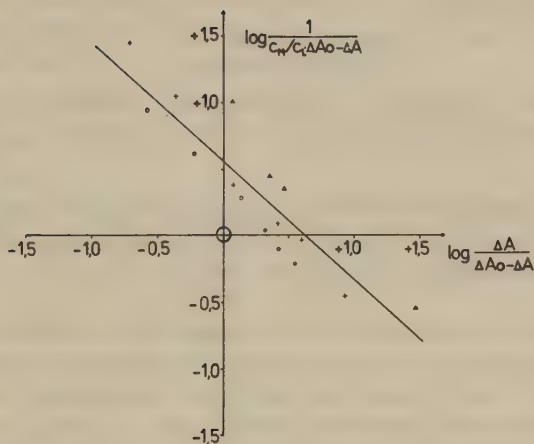


Abb. 19

Die in der Abbildung eingezeichnete Gerade ergibt sich aus einer Ausgleichsrechnung, zu der die eingetragenen Punkte herangezogen wurden und auf die im nachfolgenden Abschnitt noch näher eingegangen wird.

An dieser Stelle soll auch die Feststellung, daß bei dieser Ausgleichsrechnung ein relativ niedriger Korrelationskoeffizient gefunden wird, noch ausführlich diskutiert werden. Verwendet man die Ausgleichsgerade der Abb. 19 zur Berechnung der Stabilitätskonstanten K_{ML} unter Einsetzen der gefundenen Werte für den Ordinatenabschnitt $k = 0,565$ und den differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{ML} = 1,84 \cdot 10^4$ in die Gleichung für den Ordinatenabschnitt

$$(10) \quad k = \log K_{ML} - \log \Delta \epsilon_{ML}$$

so erhält man für K_{ML} den Wert von

$$6,76 \cdot 10^4$$

Der von Z. SLOVAK, J. FISCHER und J. BORAK in der Literatur (21) angegebene Wert ist $4,3 \cdot 10^4$ ($\pm 0,2$).

e) Fehlerbetrachtung und Korrektur der Konstantenberechnung mit Hilfe des in der Literatur angegebenen differentiellen Extinktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{ML}$

Da die transformierten Punkte der drei photometrischen Titrationskurven eine wesentlich schlechtere Korrelation zeigen, als es aufgrund der in der Literatur (21) vorhandenen graphischen Darstellung zu erwarten wäre, wurde dieser Umstand näher untersucht. Beim Betrachten der graphischen Darstellung der Ausgleichsgeraden und der Lage der einzelnen zu ihrer Berechnung herangezogenen Punkte in Abb. 19 drängt sich die Vermutung auf, daß die Punkte für die drei verschiedenen Gesamtkonzentrationen c_L des Komplexbildners jeweils für sich besser korrelieren würden. In Tab. 3 sind die Resultate der Korrelationsrechnungen zunächst für die Ausgleichsgerade über alle c_L -Werte und dann für die drei verschiedenen c_L -Werte angegeben.

Tab. 3:

c_L	Steigung	Ordinatenabschnitt	Korr.- Koeffizient
Ausgleichsgerade	-0,90	0,565	-0,906
$2 \cdot 10^{-5}$	-1,02	0,372	-0,997
$5 \cdot 10^{-5}$	-1,12	0,600	-0,995
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,96	0,920	-0,977

Daraus ist ersichtlich, daß in der Tat die Korrelationskoeffizienten für die drei Einzel-Geraden erheblich höher liegen als der für die Ausgleichsgerade.

Dieses Resultat ist auch aus Abb. 20 ersichtlich, in der die drei Geraden für die drei verschiedenen c_L -Werte eingezeichnet sind.

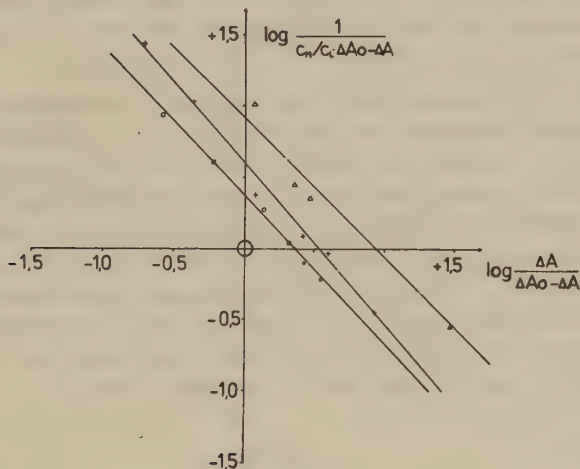


Abb. 20

Diese Resultate erhärten den Verdacht, daß der Reinheitsgrad des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Präparates von Sulfonazo III (p.a. der Firma Merck) nicht demjenigen des bei der Untersuchung der drei tschechoslowakischen Autoren vorliegenden entsprach. Das wird verständlich, wenn man weiß, daß der bei diesen Untersuchungen eingesetzte Komplexbildner Sulfonazo III zunächst chromatographisch auf den Reinheitsgrad überprüft und die Konzentrationen der angesetzten Stammlösungen coulometrisch bestimmt wurden.

Die Abweichung der tatsächlich vorliegenden Konzentrationen an Sulfonazo III c_L' von den den vorgenommenen Einwaagen entsprechenden nominellen Komplexbildnerkonzentrationen c_L könnte üblicherweise durch einen Korrekturfaktor beschrieben werden. Die Tatsache, daß die Größe c_L in der Gleichung 9 für die transformierte Titrationskurve als Bestandteil eines Summanden auftritt, bewirkt nun jedoch, daß die Wertepaare für die verschiedenen c_L -Werte nicht auf einer Geraden liegen können.

Unter der Voraussetzung, daß die als Verunreinigungen in dem benutzten Präparat des Sulfonazo III vorliegenden Stoffe bei der verwendeten Meßwellenlänge von 642 nm keinen oder nur einen vernachlässigbaren kleinen Beitrag zur Lichtabsorption der Meßlösung leisten, kann man die nominellen c_L -Werte mit Hilfe des in der Literatur (21) angegebenen Wertes für den differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon_{ML} = 4,8 \cdot 10^4$ nach Gleichung 8 korrigieren. Die auf diese Weise erhaltenen korrigierten Werte c_L' sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4:

c_L	c_L'
$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

Abb. 21 stellt die Gerade dar, die nun mit Hilfe dieser korrigierten c'_L -Werte berechnet wurde.

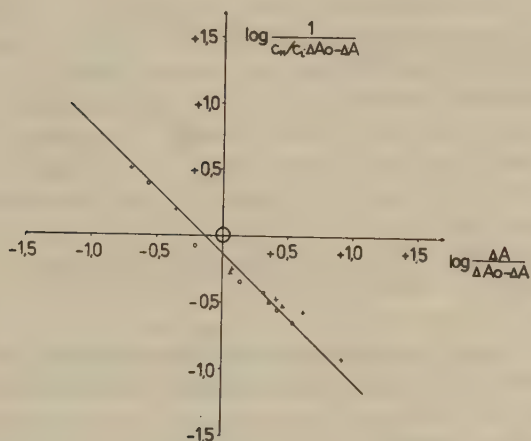


Abb. 21

Ihr Korrelationskoeffizient liegt mit $-0,992$ nur wenig unter denjenigen der Einzelgeraden (siehe Tab. 3), die Steigung beträgt $-0,86$ und der Ordinatenabschnitt $k = -0,14$.

Der mit Hilfe dieses Wertes für den Ordinatenabschnitt ausgerechnete Wert für die Stabilitätskonstante K_{ML} ist

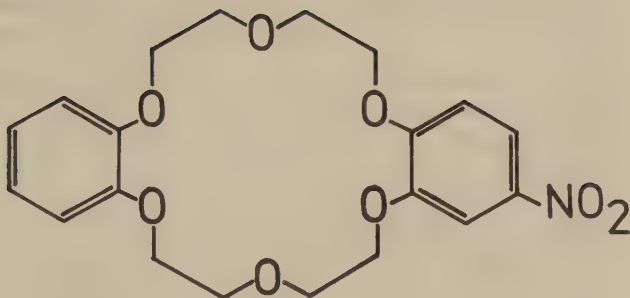
$$3,48 \cdot 10^4.$$

Er stimmt ziemlich gut mit dem in der Literatur angegebenen Zahlenwert $(4,3 \cdot 10^4 \pm 0,2)$ überein.

4. Bestimmung der Stabilitätskonstanten für den Komplex Kalium-20-nitro-dibenzo-18-krone-6-chlorid mit Hilfe der Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven

Die Stabilitätskonstanten für die Komplexe der Alkalimetall-Ionen mit den Kronenäthern erreichen mit steigendem Ionenradius beim Kalium ein Maximum. Dieser Effekt wird durch zwei miteinander konkurrierende Prozesse, Hydratation des Metall-Kations und Komplexbildung, verursacht; das Kation paßt erst nach Verlust eines Teils seiner Hydrathülle in den Ring des Polyäthers. Da die Ladungsdichte der größeren Kationen im Gegensatz zu den kleineren relativ niedrig ist und die Anziehungskräfte entsprechend schwächer sind, neigen sie doch stärker zur Komplexbildung mit den Polyäthern als zur Hydratation. Wie bereits C.J. PEDERSEN und H.K. FRENSDORFF (3) gezeigt haben, liegen die Stabilitätskonstanten in Methanol als Lösungsmittel gegenüber der wäßrigen Lösung um drei bis vier Zehnerpotenzen höher. Das Solvatationsvermögen von Methanol ist geringer als das von Wasser, und die Kationen bevorzugen infolgedessen die Komplexbildung mit den Polyäthern.

In den folgenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, daß es unter Verwendung der bereits beschriebenen Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven auch dann möglich ist, auf spektrophotometrischen Wege Komplex-Stabilitätskonstanten mit einer für viele Zwecke hinreichenden Genauigkeit zu bestimmen, wenn die untersuchten Komplexe nur eine geringe Stabilität besitzen und die Extinktionsdifferenz zwischen Komplexbildner und Komplex bei der benutzten Meßwellenlänge nur sehr klein ist. Zu diesem Zwecke wurde die Stabilitätskonstante für den 1 : 1-Komplex aus Kalium-Ionen und der Mononitro-krone



bei 20°C in methanolischer Lösung bestimmt.

a) Spektren der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 ohne und mit Zusatz von Kaliumperchlorat

Zur Festlegung der Meßwellenlänge für die weiteren spektrophotometrischen Untersuchungen mußten zunächst wiederum die Spektren des Komplexbildners und des dazugehörigen Kalium-Komplexes aufgenommen werden. Dazu wurde zunächst die Extinktion einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung der Mononitro-krone in Methanol im nahen UV-Bereich (250 - 400 nm) gemessen. Außerdem wurden die Extinktionen einer Mischung, die jeweils $5 \cdot 10^{-5}$ molar an Komplexbildner und an Kaliumperchlorat war, im gleichen Spektralbereich ermittelt. Die erhaltenen Spektren zeigt Abb. 3.

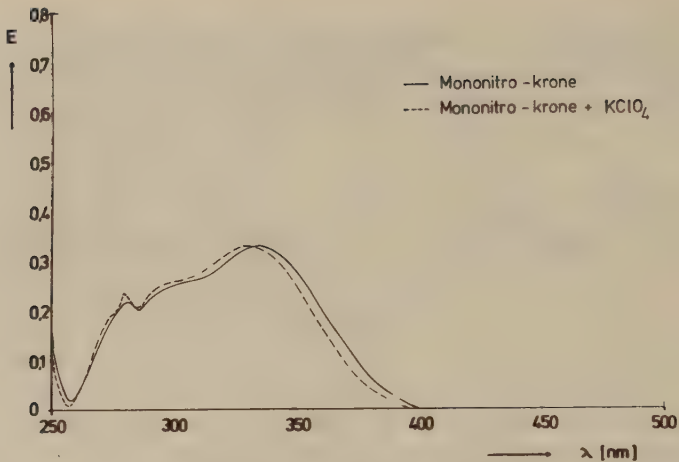


Abb. 3

Beide Spektren zeigen zwei deutliche Maxima im gleichen Bereich, wobei die Lage der Maxima im Spektrum des Komplexes geringfügig kurzwellig verschoben sind, und eine Schulter am kurzwelligen Maximum, die beim Spektrum des Komplexes stärker ausgebildet ist.

Tab. 5:

	Komplexbildner	Komplex
1.) Maximum	282 nm	280 nm
2.) Maximum	335 nm	330 nm
3.) Schulter	298 - 312 nm	298 - 306 nm

Die größte Differenz in den Extinktionswerten der beiden Spektren liegt im Maximum bei 280 nm vor; diese Wellenlänge wurde für die weiteren Untersuchungen als Meßwellenlänge ausgewählt.

b) Überprüfung der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes für den Komplexbildner

Eine wichtige Voraussetzung für die Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten auf spektrophotometrischem Wege ist die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes für die an der Komplexbildung beteiligten Komponenten. Da bei der ausgewählten Meßwellenlänge, die zur Untersuchung des Komplexbildungsgleichgewichtes verwendet wurde, nur der Komplexbildner absorbiert, wurde die Extinktion von methanolischen Lösungen der Mononitrokrone bei 280 nm in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen gemessen. Abb. 22 zeigt, daß die erhaltenen Meßwerte sehr gut auf einer Geraden liegen (Korrelationskoeffizient = 0,9998), wodurch die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes zumindestens im untersuchten Konzentrationsbereich gesichert ist.

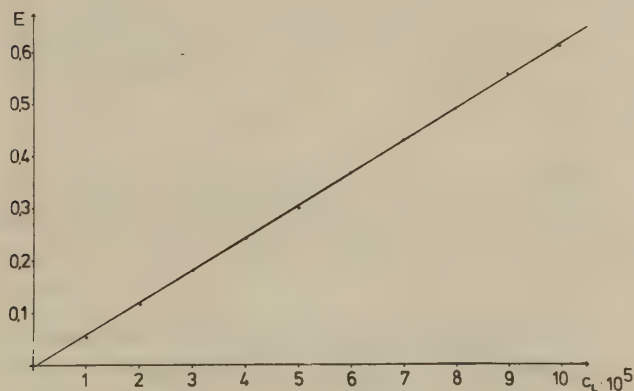


Abb. 22

c) Bestimmung der Komplexzusammensetzung durch Aufnahme der JOB-Kurve

Auch für die Bildung des Komplexes des Kalium-Ions mit der Mononitro-krone wurde dessen Zusammensetzung mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Variation nach JOB ermittelt. Im Gegensatz zur Untersuchung der Zusammensetzung des Barium-Sulfonazo III-Komplexes wurden die Extinktionen E von Mischungen aus äquimolaren Lösungen des Kalium-Ions und des Komplexbildners ($c_M = c_L = 1 \cdot 10^{-4}$) bei der Wellenlänge $\lambda = 280 \text{ nm}$ nicht gegen entsprechende Lösungen des Komplexbildners als Blindlösungen, sondern gegen das verwendete Lösungsmittel Methanol gemessen. Die damit erhaltene JOB-Kurve zeigt Abb. 23, in der außerdem die "korrigierte"

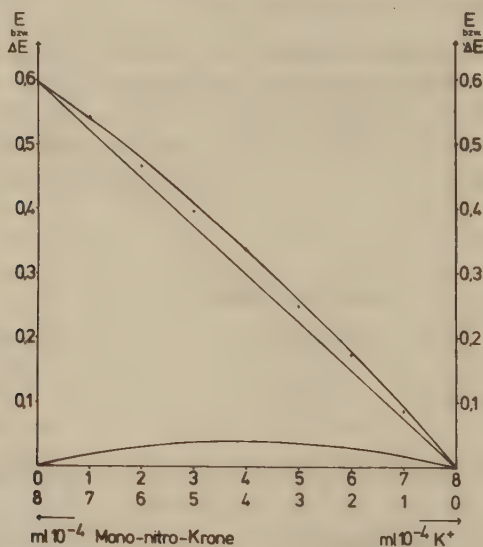


Abb. 23

JOB-Kurve eingezeichnet ist. In Abb. 24 ist diese korrigierte JOB-Kurve in einem Diagramm mit verändertem Ordinaten-Maßstab nochmals dargestellt.

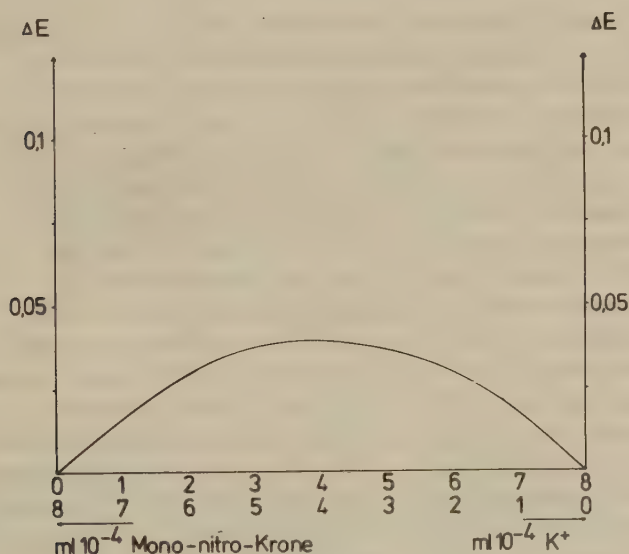


Abb. 24

Die relativ hohen Abweichungen der Meßpunkte von der als Ausgleichskurve gezeichneten JOB-Kurve sind auf die relativ kleinen Extinktionsdifferenzen zwischen Komplexbildner und Komplex bei der Meßwellenlänge zurückzuführen.

Dennoch kann, wie es auf Grund des Komplexbildungsverhaltens von Kronenäthern gegenüber Alkalimetall-Ionen nicht anders zu erwarten war, aus Abb. 24 eindeutig auf die Bildung eines 1 : 1-Komplexes geschlossen werden.

d) Bestimmung des differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon_{ML}$

Der differentielle molare dekadische Extinktionskoeffizient $\Delta\epsilon_{ML}$ des Kalium-mononitro-krone-Komplexes, der für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten dieses Komplexes bekannt sein muß, erfolgte wiederum durch die punktuelle Aufnahme von drei photometrischen Titrationskurven für die c_L -Werte $4 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-5}$. Wie man den in Abb. 3 angegebenen Spektren entnehmen kann, ist die Extinktionsdifferenz selbst bei der ausgewählten Meßwellenlänge $\lambda = 280 \text{ nm}$, wo sie ein Maximum aufweist, sehr klein. Deshalb wurden die Extinktionsmessungen für die Konstruktion der photometrischen Titrationskurven unter Verwendung von 5 cm - Küvetten gegen entsprechende Lösungen des Komplexbildners als Blindlösung durchgeführt und dabei anstelle der bisher verwendeten differentiellen Extinktionsmoduln ΔA bzw. ΔA_0 die entsprechenden differentiellen Extinktionen ΔE bzw. ΔE_0 erhalten. Um die Genauigkeit der Messung der kleinen ΔE - bzw. ΔE_0 -Werte zu erhöhen, wurden für jeden Meßpunkt der drei Kurven vier Parallelmessungen (ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 und ΔE_4) durchgeführt und die Kurven mit den daraus berechneten Mittelwerten ΔE gezeichnet. Die erhaltenen Kurven zeigt Abb. 25.

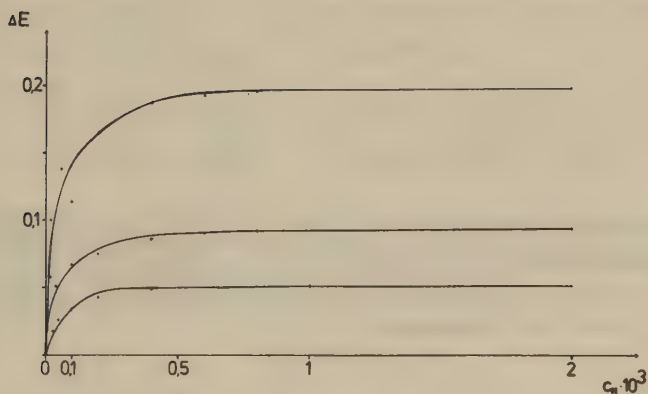


Abb. 25

Die aus diesen drei Titrationskurven entnommenen Werte für E_0 und die durch Einsetzen dieser Zahlenwerte in Gleichung 12a, die aus Gleichung 12 abgeleitet wurde,

$$(12a) \quad \Delta \varepsilon_{ML} = \frac{\Delta E_0}{d \cdot c_L}$$

berechneten Werte für den differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\Delta \varepsilon_{ML}$ sind in Tab. 6 zusammengestellt:

Tab. 6: (d = 5 cm)

$c_L = 4 \cdot 10^{-5}$	$\Delta E_0 = 0,202$	$\Delta \epsilon_{ML} = 1,0_0 \cdot 10^3$
$c_L = 2 \cdot 10^{-5}$	$\Delta E_0 = 0,096$	$\Delta \epsilon_{ML} = 0,9_6 \cdot 10^3$
$c_L = 1 \cdot 10^{-5}$	$\Delta E_0 = 0,052$	$\Delta \epsilon_{ML} = 1,0_4 \cdot 10^3$

Für die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten K_{ML} wurde der aus den in Tab. 6 angegebenen drei $\Delta \epsilon_{ML}$ -Werten gefundene Mittelwert $\overline{\Delta \epsilon_{ML}} = 1,0 \cdot 10^3$ verwendet.

e) Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_{ML}

Um die bei der Aufnahme der drei photometrischen Titrationskurven im vorangegangenen Abschnitt gemessenen Werte für ΔE bzw. ΔE_0 direkt verwenden zu können, wurde die zur Konstruktion der transformierten Titrationskurve verwendete Gleichung 9 umgewandelt in:

$$(9a) \quad \log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta E_0 - \Delta E} = - \log \frac{\Delta E}{\Delta E_0 - \Delta E} + k'$$

in der für den Ordinatenabschnitt k' gilt:

$$(10a) \quad k' = \log K_{ML} - \log(\overline{\Delta \epsilon_{ML}} \cdot d)$$

Durch Einsetzen der Werte für ΔE , ΔE_0 , c_L und c_M in

Gleichung 9a, die nach dem Herauskürzen der Schichtdicke d mit Gleichung 9 identisch ist, wurden wiederum 21 Wertepaare für die Variablen der Gleichung:

$$\log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta E_0 - \Delta E} \quad \text{und} \quad \log \frac{\Delta E}{\Delta E_0 - \Delta E}$$

berechnet und 15 dieser erhaltenen Wertepaare verwendet. Die mit Hilfe dieser 15 Wertepaare durch eine Ausgleichsrechnung erhaltene Gerade zeigt Abb. 26.

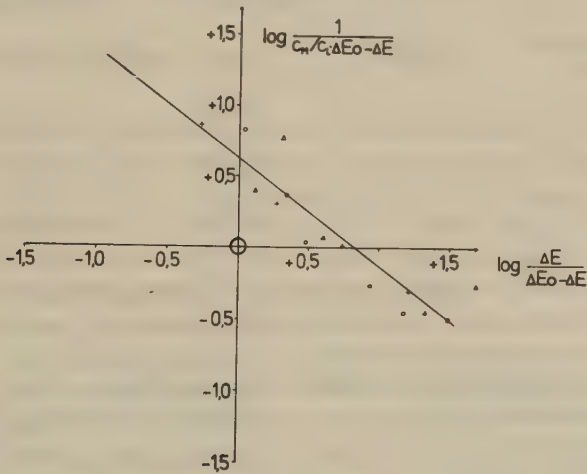


Abb. 26

Der Korrelationskoeffizient für diese Gerade beträgt $-0,911$, ihre Steigung ist $-0,748$ und der berechnete Achsenabschnitt $k' = 0,625$. Die berechneten Standardabweichungen für die Steigung der Geraden und deren Achsenabschnitt betragen $0,093$ bzw. $0,076$.

Eine getrennte Korrelationsrechnung für die drei Meßreihen mit unterschiedlichen c_L -Werten, deren Resultate neben den nochmals aufgeführten Größen für die Ausgleichsgerade in Tab. 7 zusammengestellt sind, zeigt deutlich den Unterschied zu den Resultaten, die bei der Nacharbeitung der Untersuchung des Barium-Sulfonazo III-Komplexes erhalten wurden.

Tab. 7:

c_L	Steigung	Ordinaten- abschnitt	Korrelations- koeffizient
Ausgleichs- gerade	-0,748	0,625	-0,911
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,782	0,608	-0,994
$2 \cdot 10^{-5}$	-1,097	0,767	-0,973
$4 \cdot 10^{-5}$	-0,639	0,634	-0,864

Im Falle des Kalium-mononitro-krone-Komplexes ist die relativ schlechte Korrelation aller Werte zur gezeichneten Geraden auf zufällige Meßfehler bei der Messung der kleinen Extinktionsdifferenzen zurückzuführen. Auch die Abnahme der Beiträge des Korrelationskoeffizienten mit zunehmender Konzentration an Komplexbildner c_L steht damit in Übereinstimmung.

Durch Einsetzen des gefundenen Wertes für den Ordinatenabschnitt $k' = 0,625$ und des bereits im vorangegangenen Abschnitt berechneten Mittelwertes für den differentiellen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\overline{\Delta\epsilon}_{ML} = 1,0 \cdot 10^3$ in die durch Umwandlung der Gleichung 10a erhaltene Gleichung 11a

$$(11a) \quad \log K_{ML} = k' + \log (\overline{\Delta E}_{ML} \cdot d)$$

wurde für die Komplex-Stabilitätskonstante des Kalium-mononitro-krone-Komplexes ein Wert von

$$K_{ML} = 2,1_1 \cdot 10^4$$

erhalten.

f) Fehlerbetrachtung

Die Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten mit Hilfe der Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven erfolgt unter Verwendung der bereits in einem vorangegangenen Abschnitt der vorliegenden Arbeit angegebenen Gleichung 9a, die der Übersichtlichkeit halber hier noch einmal aufgeführt werden soll:

$$(9a) \quad \log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta E_0 - \Delta E} = -\log \frac{\Delta E}{\Delta E_0 - \Delta E} + k'$$

Für die nun durchzuführende Fehlerbetrachtung soll diese Gleichung durch folgende Definitionen vereinfacht werden:

$$y = \log \frac{1}{c_M/c_L \cdot \Delta E_0 - \Delta E}$$

$$x = \log \frac{\Delta E}{\Delta E_0 - \Delta E}$$

$$a = k'$$

$$b = -1$$

Dadurch wird aus Gleichung 9

$$(13) \quad y = a + bx$$

Da sowohl die zur Berechnung der Geraden verwandten Werte für x als auch die dazugehörigen y -Werte mit zufälligen Fehlern behaftet sind, liegt eine zweidimensionale Fehlerverteilung vor. Es ist also eine Regression zweiter Art durchzuführen. Dabei werden zwei Geraden berechnet: Für die Gerade 1 wird x als fehlerfrei, y als fehlerbehaftet angenommen; für die Gerade 2 geht man genau umgekehrt vor. Aus dieser Rechnung ergeben sich für die Korrelationskoeffizienten, die Steigungen und Ordinatenabschnitte sowie für die Standardabweichungen der beiden letzten Größen folgende Werte:

Gerade 1 aus Wertepaaren (x/y):

Die allgemeine Gleichung für die Gerade 1 lautet:

$$(14) \quad y = a_1 + b_1 x$$

Darin ist: $a_1 \equiv k'_1$

Korrelationskoeffizient r_1 :	-0,911
Steigung b_1 :	-0,748
Standardabweichung der Steigung s_{b_1} :	0,094
Ordinatenabschnitt a_1 :	0,625
Standardabweichung des Ordinatenabschnittes	
s_{a_1} :	0,076

Aus dem Wert für $a_1 = k'_1 = 0,625$ der Geraden 1 kann unmittelbar die Stabilitätskonstante $K_1 = 2,1_1 \cdot 10^4$ berechnet werden, wie das im vorangegangenen Abschnitt

bereits geschehen ist.⁺⁾

Gerade 2 aus Wertepaaren (y/x):

Die Gleichung für die Gerade 2 erhält man durch Umwandlung der Gleichung 13; sie lautet:

$$(15) \quad x = -\frac{a}{b} + \frac{1}{b} \cdot y$$

Die allgemeine Gleichung für die Gerade 2 lautet:

$$(16) \quad x = a_2 + b_2 \cdot y$$

Darin ist:

$$(17) \quad a_2 = -\frac{a}{b}$$

$$(18) \quad b_2 = \frac{1}{b}$$

$$(19) \quad a = k_2'$$

Aus der Gleichung 15 kann k_2 nicht unmittelbar entnommen werden, sondern läßt sich aus den Gleichungen 17, 18 und 19 erhalten:

$$(20) \quad k_2' = -\frac{a_2}{b_2}$$

⁺⁾ Alle berechneten Komplex-Stabilitätskonstanten beziehen sich auf den gebildeten 1 : 1 -Komplex. Die in diesem Abschnitt verwendeten Indizierungen der K-Werte K_1 und K_2 ordnet diese Werte den Geraden 1 und 2 zu.

Korrelationskoeffizient r_2 :	-0,911
Steigung b_2 :	-1,109
Standardabweichung der Steigung s_{b_2} :	0,139
Ordinatenabschnitt a_2 :	0,797
Standardabweichung des Ordinatenabschnittes s_{a_2} :	0,067

Aus den angegebenen Werten für a_2 und b_2 wird k'_2 nach Gleichung 20 zu $k'_2 = 0,718$ und damit die Stabilitätskonstante $K_2 = 2,62 \cdot 10^4$ berechnet.

Zur Berechnung der Vertrauensbereiche V für die Werte der Steigungen und der Ordinatenabschnitte für die beiden Geraden 1 und 2 wurde folgende Formel verwendet:

$$(21) \quad V = \frac{s \cdot t(P,n)}{\sqrt{N}}$$

Darin bedeuten

P = statistische Sicherheit

n = Anzahl der Freiheitsgrade

N = Anzahl der Meßpunkte

Für die statistische Größe $t(P,n)$, die ein Maß für die zugelassene Toleranzgrenze ist, wurde für die Werte $P = 70 \%$ und $n = 13$ Freiheitsgrade bei $N = 15$ der Literatur (26) die Zahl 1,08 entnommen. Damit geht Gleichung 21 in folgenden Ausdruck über:

$$V = \frac{s \cdot 1,08}{\sqrt{15}} = s \cdot 0,279$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden folgende Vertrauensbereiche berechnet:

$$V_{a_1} = s_{a_1} \cdot 0,279 = 0,021$$

$$V_{b_1} = s_{b_1} \cdot 0,279 = 0,026$$

$$V_{a_2} = s_{a_2} \cdot 0,279 = 0,018$$

$$V_{b_2} = s_{b_2} \cdot 0,279 = 0,038$$

Unter Benutzung der berechneten Werte für die Vertrauensbereiche können nun die Maximal- und Minimalwerte für die Steigungen und Ordinatenabschnitte der beiden Geraden ermittelt werden:

Gerade 1:

$$k'_{1\max} = a_1 + V_{a_1} = 0,625 + 0,021 = 0,646$$

$$k'_{1\min} = a_1 - V_{a_1} = 0,625 - 0,021 = 0,604$$

Gerade 2:

$$k'_{2\max} = -\frac{a_2 + V_{a_2}}{b_2 + V_{b_2}} = -\frac{0,797 + 0,018}{1,109 + 0,032} = 0,761$$

$$k'_{2\min} = -\frac{a_2 - V_{a_2}}{b_2 - V_{b_2}} = -\frac{0,797 - 0,018}{1,109 - 0,038} = 0,679$$

Mit Hilfe dieser Extremwerte für k'_1 und k'_2 werden die dazugehörigen Extremwerte für die Komplex-Stabilitätskonstante K berechnet. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammen mit den ursprünglich berechneten K -Werten aufgeführt.

Tab. 8:

$K_1 =$	$2,1_1 \cdot 10^4$	$K_2 =$	$2,6_2 \cdot 10^4$
$K_{1\max} =$	$2,2_1 \cdot 10^4$	$K_{2\max} =$	$2,8_8 \cdot 10^4$
$K_{1\min} =$	$2,0_0 \cdot 10^4$	$K_{2\min} =$	$2,3_8 \cdot 10^4$

Danach läßt sich der Wert für die gesuchte Komplex-Stabilitätskonstante des Kalium-mononitro-krone-Komplexes unter den gewählten Voraussetzungen mit

$$K = (2,0_0 - 2,8_8) \cdot 10^4$$

angeben.

Bei der vorausgegangenen Fehlerbetrachtung wurde nicht berücksichtigt, daß jeder der eingesetzten 15 Meßwerte den Mittelwert aus 4 Messungen darstellt. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die dabei verwendeten Mittelwerte für ΔE bzw. ΔE_0 zusammen mit den für sie berechneten Standardabweichungen $s_{\Delta E}$ bzw. $s_{\Delta E_0}$ aufgeführt.

1. Titrationskurve:

$$c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}; \quad \Delta E_0 = 0,202; \quad s_{\Delta E_0} = 0,012$$

ΔE	0,138	0,114	0,166	0,188	0,193
$s_{\Delta E}$	0,018	0,004	0,005	0,004	0,005

2. Titrationskurve:

$$c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}; \quad \Delta E_0 = 0,096; \quad s_{\Delta E_0} = 0,005$$

ΔE	0,051	0,067	0,075	0,086	0,090
$s_{\Delta E}$	0,005	0,010	0,003	0,002	0,003

3. Titrationskurve

$$c_L = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}; \quad \Delta E_0 = 0,052; \quad s_{\Delta E_0} = 0,006$$

$$\Delta E \quad 0,018 \quad 0,026 \quad 0,034 \quad 0,043 \quad 0,048$$

$$s_{\Delta E} \quad 0,002 \quad 0,003 \quad 0,005 \quad 0,003 \quad 0,001$$

Aus jedem dieser Mittelwerte der 15 Meßwerte kann unter Verwendung der folgenden aus Gleichung 9 durch entsprechende Umwandlung erhaltenen Formel

$$(22) \quad \bar{K} = \frac{\Delta A_0 \cdot \Delta A}{c_M \cdot \Delta A^2 - \Delta A_0 \cdot \Delta A (c_L + c_M) + c_L \cdot \Delta A^2}$$

ein Mittelwert $\bar{K}$ für die Komplex-Stabilitätskonstante K berechnet werden. ⁺⁾

Da die Standardabweichungen für die ΔA - bzw. ΔA_0 -Werte bekannt sind, kann man auf Grund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes für jeden dieser so erhaltenen K -Werte ebenfalls die dazugehörigen Standardabweichungen s_K berechnen.

⁺⁾ Da die Gleichungen 9 und 9a, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, zu identischen Resultaten führen, wird bei der nun folgenden Fehlerbetrachtung mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes der Einfachheit halber von der ursprünglichen Gleichung 9 mit den in ihr auftretenden ΔA - bzw. ΔA_0 -Werten ausgegangen.

Diese Berechnung erfolgte unter Verwendung der Gleichung 23, wie das z.B. von G. STORK (27) gezeigt wurde:

$$(23) \quad s_{\bar{K}} = \sqrt{\left[\frac{\partial K(\Delta A_0, \Delta A)}{\partial \Delta A_0} \right]^2 \cdot s_{\Delta A_0}^2 + \left[\frac{\partial K(\Delta A_0, \Delta A)}{\partial \Delta A} \right]^2 \cdot s_{\Delta A}^2}$$

Zu diesem Zweck wird die oben angegebene Gleichung 22 für $\bar{K}$ nach der Quotientenregel zunächst nach ΔA_0 und dann nach ΔA differenziert. Nach dem Ausmultiplizieren und dem Zusammenfassen der Größen wird beim Differenzieren nach ΔA_0 Gleichung 24 erhalten:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{K}}{\partial \Delta A_0} \right) &= \frac{C_H \Delta A_0^3 - \Delta A_0^2 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A_0 \Delta A^2 + \Delta A^3 \Delta A (C_L + C_H) - 2 C_L \Delta A^2 \Delta A_0}{C_H \Delta A_0^2 - \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2} \\ &= \frac{\Delta A_0 (C_H \Delta A_0^2) + C_L \Delta A_0 \Delta A^2 - 2 C_L \Delta A_0 \Delta A^2}{C_H \Delta A_0^2 - \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2} \\ (24) \quad &= \frac{C_H \Delta A_0^3 - \Delta A^2 \Delta A_0 C_L}{C_H \Delta A_0^2 - \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2} \end{aligned}$$

In entsprechender Weise führt die Differenzierung nach ΔA zu Gleichung 25:

$$\left(\frac{\partial R}{\partial A_0}\right)_{\Delta A} = \frac{\Delta A [C_H \Delta A_0^2 - \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2] - 2 C_H \Delta A_0^2 \Delta A + \Delta A_0 \Delta A^2 (C_L + C_H)}{C_H \Delta A_0^2 \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2}$$

$$= \frac{C_H \Delta A_0^2 \Delta A - \Delta A_0 \Delta A^2 (C_L + C_H) + C_L \Delta A^3 - 2 C_H \Delta A_0^2 \Delta A + \Delta A_0 \Delta A^2 (C_L + C_H)}{C_H \Delta A_0^2 - \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2}$$

$$(25) \quad = \frac{C_L \Delta A^3 - \Delta A_0^2 \Delta A \cdot C_H}{C_H \Delta A_0^2 - \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2}$$

Durch Vereinigung der Ausdrücke 24 und 25 mit der Gleichung für die Standardabweichung s_R 23, wobei der Nenner der Formel vor die Wurzel gezogen wird, erhält man Gleichung 26:

$$(26) \quad s_R = \frac{1}{[C_H \Delta A_0^2 - \Delta A_0 \Delta A (C_L + C_H) + C_L \Delta A^2]^2} \sqrt{(C_L \Delta A^3 - \Delta A_0^2 C_H \Delta A)^2 S_{\Delta A_0}^2 + (C_H \Delta A_0^3 - C_L \Delta A_0 \Delta A^2)^2 S_{\Delta A}^2}$$

Durch Einsetzen der in der Tab. 6 bzw. im Teil D aufgeführten Werte für c_L , c_M , ΔA_0 , ΔA , $s_{\Delta A_0}$ und $s_{\Delta A}$ in die Gleichungen 22 und 26 erhält man 15 Werte für die Stabilitätskonstante $\bar{K}$ und die dazugehörigen Standardabweichungen $s_{\bar{K}}$, die in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind.

Tabelle 10:

1. Titrationskurve:

$$c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$\bar{K}$	$6,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$
$s_{\bar{K}}$	$3,8 \cdot 10^4$	$0,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$6,1 \cdot 10^4$

2. Titrationskurve:

$$c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$\bar{K}$	$3,8 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
$s_{\bar{K}}$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$0,7 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$

3. Titrationskurve:

$$c_L = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$\bar{K}$	$1,9 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$
$s_{\bar{K}}$	$0,6 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$

Bei der Berechnung des Mittelwertes für die Stabilitätskonstante $\bar{K}$ und ihrer Standardabweichung $s_{\bar{K}}$ wurden jeweils die letzten Werte für $\bar{K}$ und $s_{\bar{K}}$ der drei Titrationskurven nicht berücksichtigt, da diese $\bar{K}$ -Werte auf Grund der

zugehörigen großen Standardabweichungen nicht genügend definiert sind. Der Mittelwert für die Konstante beträgt dann

$$\bar{K} = 2,8_0 \cdot 10^4$$

Die Standardabweichung $s_{\bar{K}}$ dieses Mittelwertes ist mit Hilfe der von K. DOERFFEL (28) angegebenen Gleichung 27 zu berechnen, die lediglich durch Verwendung der hier benötigten Symbole ($s = s_{\bar{K}}$; $x = K$) modifiziert wurde:

$$(27) \quad s_{\bar{K}} = \sqrt{\frac{\sum \sum (K_{ij} - \bar{K}_j)^2}{N - M}}$$

Darin bedeuten:

$M = \text{Anzahl der Proben} = 12$

$N = \text{Anzahl der Meßpunkte} = 4 \text{ pro Probe} \cdot 12 \text{ Proben} = 48$

$i = \text{Anzahl der Meßpunkte pro Probe und läuft von } i = 1 \text{ bis } i = 4$

$j = \text{Anzahl der Proben und läuft von } j = 1 \text{ bis } j = 12$

Die im Zähler des unter der Wurzel stehenden Quotienten der Gleichung 27 auftretenden Summen sind nicht explizit bekannt. Sie lassen sich aber berechnen, da die Standardabweichungen aller $\bar{K}_j$ -Werte bekannt sind (Tab.10).

$$(28) \quad s_{K_j} = \sqrt{\frac{\sum (K_{ij} - \bar{K}_j)^2}{L - 1}}$$

L = Anzahl der Meßpunkte pro Probe = 4

Die Summen $(K_{ij} - \bar{K}_j)^2$ können mit bekannten Werten für s_{K_j} und L aus dieser Gleichung berechnet werden.

Durch Einsetzen der aus Gleichung 28 berechneten Werte in Gleichung 27 wird

$$s_{\bar{K}} = 1,8_4 \cdot 10^4$$

erhalten.

Auch für $\bar{K}$ läßt sich durch Einsetzen dieses Wertes für $s_{\bar{K}}$ in die Gleichung

$$(29) \quad v = \frac{s_{\bar{K}} \cdot t(P, n)}{\sqrt{L}}$$

ein Vertrauensbereich für P = 70 %, n = 12 und L = 4 von

$$v = \frac{1,8_4 \cdot 10^4 \cdot 1,08}{\sqrt{4}} = 0,9_9 \cdot 10^4$$

angeben.

Das Resultat dieser Fehlerbetrachtung ist also:

$$\bar{K} = 2,8_0 \cdot 10^4 \pm 0,9_9 \cdot 10^4,$$

d.h. sie liegt mit 70 % Wahrscheinlichkeit im Bereich von

$$\bar{K} = (1,8_1 - 3,7_9) \cdot 10^4$$

Ein Vergleich der beiden Verfahren zur Fehlerbetrachtung zeigt, daß durch das Regressionsverfahren die unvermeidlichen Meßfehler besser eliminiert werden als durch die einfache Mittelwertbildung.

D. Experimenteller Teil

1. Chemikalien und Lösungen

a) Lösungsmittel

Alle spektroskopischen Untersuchungen des Teiles B dieser Arbeit sowie alle Messungen zur Untersuchung des Kalium-mononitro-krone-Komplexes und zur Bestimmung seiner Stabilitätskonstanten wurden in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt.

Lediglich die Nacharbeitung der Bestimmung der Stabilitätskonstante des Barium-Sulfonazo III-Komplexes erfolgte in wäßriger Lösung. Hierzu wurde bidestilliertes Wasser verwendet, das mit Hilfe des Gerätes Bi 16 der Fa. Heraeus Quarzschmelze, Hanau, hergestellt wurde.

Der Wassergehalt des eingesetzten Methanols p.a. der Firma Merck, Darmstadt, wurde in einigen Fällen, auf die hingewiesen wird, durch die nachfolgend beschriebene Methode noch verringert (29).

Das schon weniger als 1 % Wasser enthaltende Methanol p.a. wurde mit vorher im Trockenschrank getrockneten Magnesiumspänen versetzt und etwa 12 - 15 Stunden im Rückfluß gekocht. Die Destillation erfolgte über eine 50 cm lange Füllkörperkolonne (Füllkörper: Raschig-Ringe). Um während der Destillation den Zutritt von Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde unter Stickstoff gearbeitet. Die Verwendung einer Füllkörperkolonne erwies sich als notwendig, da eine einfache Destillation des zu absolutierenden Methanols nicht den gewünschten Reinheitsgrad (Übergang von Magnesium-Teilchen in das Destillat) ergab.

b) Metallsalze

Zur Herstellung der eingesetzten Metallsalz-Lösungen wurden folgende Metallsalze benutzt:

NaClO_4 p. a. der Fa. Riedel-de Haen, Seelze

KClO_4 p. a. der Fa. Merck, Darmstadt

KCl p. a. der Fa. Merck, Darmstadt

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ p. a. der Fa. Merck, Darmstadt

Bei einem Teil der spektroskopischen Untersuchungen wurden anstelle der methanolischen Lösungen von Natrium- und Kaliumperchlorat Lösungen von Natrium- und Kaliummethylat in Methanol eingesetzt, über deren Herstellung im Abschnitt 1 d berichtet wird.

c) Komplexbildner

p-Nitrophenol p. a., Fa. Riedel-de Haen, Seelze

p-Nitrobrenzcatechin p. a., Fa. Riedel-de Haen, Seelze

Pikrinsäure rein, Fa. Merck, Darmstadt

p-Nitroanisol zur Synthese, Fa. Schuchardt, Hohenbrunn
b. München

p-Nitroveratrol: Die Verbindung wurde nach einer von
M.P. de LANGE (30) angegebenen Vorschrift,
die weiter unten ausführlicher beschrieben
wird, hergestellt.

3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azo-benzol: Diese Verbindung wurde
in unserem Arbeitskreis von R. SCHOEFINIUS
im Rahmen seiner Diplomarbeit (6) hergestellt.

Dibenzo-18-krone-6: Die Verbindung wurde nach einer von C.J.
PERDERSEN in der Literatur (2) angegebenen
Vorschrift, die ebenfalls unten ausführlicher
beschrieben wird, hergestellt.

20-Nitro-dibenzo-18-krone-6: Diese Verbindung wurde in unseren Arbeitskreis von R. SCHOEFINIUS (6) hergestellt.

Sulfonazo III p. a., Fa. Merck, Darmstadt

Darstellung des p-Nitroveratrols

15 g Veratrol wurden tropfenweise zu 30 ml HNO_3 zugegeben. Dabei mußte die Temperatur durch ein Eisbad bei 0°C gehalten werden. Nach 30 min wurde das Reaktionsprodukt in Wasser geschüttet und der Niederschlag von p-Nitroveratrol abfiltriert. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die gelben Nadeln besaßen einen Schmelzpunkt von 98°C .

Darstellung der Dibenzo-18-krone-6

33 g 1,2-Dihydroxy-benzol wurden in 200 ml n-Butanol gelöst, 12,2 g NaOH in Plätzchenform hinzugegeben und unter Stickstoff im Rückfluß (etwa 30 min) gekocht. Anschließend wurde β, β' -Dichlor-diäthyläther, gelöst in n-Butanol, hinzugegeben. Nach dem Kochen im Rückfluß kühlt man die Lösung auf 90°C ab. Man gibt jetzt weitere 12,2 g NaOH in Plätzchenform hinzu und läßt bei einer Temperatur von $115 - 120^\circ\text{C}$ eine Stunde im Rückfluß kochen. Jetzt wurden nochmals 22,2 g β, β' -Dichlor-diäthyläther, in 15 ml n-Butanol gelöst, dazugegeben und ca. 18 Stunden im Rückfluß gekocht. Die Mischung versetzte man mit 2,1 ml konz. Salzsäure, die sehr langsam zugetropft wurde, und destillierte anschließend etwa 70 ml Lösungsmittel ab. Hiernach wird bei der Destillation so vorgegangen, daß man das Volumen des Kolbeninhaltes konstant hält, indem man Wasser zutropfen läßt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis die Dampftemperatur des Übergehenden

Destillats 100°C erreicht hat. Jetzt wird 10 - 15 min weiterdestilliert und das Reaktionsprodukt abgesaugt. Der Feststoff wurde dann in 150 ml Aceton suspendiert und 30 min gerührt. Hier empfiehlt es sich, leicht zu erwärmen. Nach dem Abfiltrieren und nochmaligem Waschen in 50 ml Aceton und nach Trocknen bei 100°C erhielt man eine weiße Substanz, die zwischen $162 - 165^{\circ}\text{C}$ schmilzt.

d) Lösungen

Es wurden die folgenden Stammlösungen der Metallsalze bzw. Metallmethyle und der Komplexbildner hergestellt:

Metallsalze:

10^{-3}m NaClO_4 :	0,0122 g in 100 ml Methanol
10^{-3}m KClO_4 :	0,03465 g in 250 ml Methanol
10^{-2}m KCl :	0,07456 g in 100 ml Methanol
$10^{-3}\text{m Ba(NO}_3)_2$:	0,06534 g in 250 ml Wasser

Metallmethyle:

Bei den spektroskopischen Untersuchungen des Teiles B wurden die UV-Spektren von p-Nitrophenol, p-Nitrobrenzcatechin und Pikrinsäure mit Natrium- bzw. Kaliummethylatlösungen aufgenommen. Die Herstellung dieser Methylatlösungen erfolgte folgendermaßen: Durch Einwaage der entsprechenden Menge von metallischem Natrium bzw. Kalium wurde eine Methylatlösung hergestellt, die etwa 0,1 molar sein sollte. Der Gehalt der entstandenen Lösungen mußte genauer bestimmt werden. Diese Bestimmung erfolgte zunächst durch eine Titration mit einem Indikator, danach durch eine potentiometrische Titration. 10 ml Natriummethylat-

Lösung versetzte man mit 40 ml bidestilliertem Wasser. Als Indikator wurde Methylorange verwendet. Bei der Rücktitration mit 0,1 n-HCl verbrauchte man 7 ml von dieser. Dabei erfolgte ein Farbumschlag von gelb nach rot. Um die Genauigkeit dieser Titration zu überprüfen, wurde außerdem noch eine potentiometrische Titration durchgeführt. Das Ergebnis stimmte mit der vorher angewendeten Methode überein. Um den Meßfehler bei der Titration abschätzen zu können, wurde diese dreimal wiederholt. Dabei ergab sich für den Faktor der Durchschnittswert $\bar{F} = 0,71$. Dieser Faktor wird mit der vorher angenommenen Molarität multipliziert. Hieraus erhält man für die Natriummethylat-Lösung eine Molarität von $7,1 \cdot 10^{-2}$. Zur Herstellung einer 10^{-3} molaren Stammlösung wurden 1,41 ml der oben bestimmten Lösung in einem 100 ml Meßkolben mit abs. Methanol bis zum Eichstrich aufgefüllt, wobei das Auffüllen unter Stickstoffzufuhr erfolgte. Analog wurde bei der Herstellung der Kaliummethylat-Lösung vorgegangen. Hier ergab sich bei der Multiplikation von Faktor und Molarität der Wert von $4,7 \cdot 10^{-2}$. Es mußten 2,15 ml auf 100 ml aufgefüllt werden.

Komplexbildner:

10^{-2} m p-Nitrophenol:	0,13911 g in 100 ml Methanol
10^{-2} m p-Nitrobrencatechin:	0,15511 g in 100 ml Methanol
10^{-3} m Pikrinsäure:	0,0229 g in 100 ml Methanol
10^{-3} m p-Nitroanisol:	0,0153 g in 100 ml Methanol
10^{-3} m p-Nitroveratrol:	0,0184 g in 100 ml Methanol
10^{-4} m 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azo-benzol:	0,00287 g in 100 ml Methanol
10^{-4} m Dibenzo-18-krone-6:	0,03603 g in 1000 ml Methanol
10^{-4} m 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6:	0,0405 g in 1000 ml Methanol
10^{-3} m Sulfonazo III:	0,17216 g in 250 ml Wasser

Beim Lösen der Dibenzo-18-krone-6 und der 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 ergaben sich Schwierigkeiten bei der Herstellung der Lösung, die man beseitigte, indem man die Lösungen bei 50 - 55°C mehrere Male etwa 20 min in den Trockenschrank stellte und anschließend einige Stunden schüttelte.

2. Geräte

Zur Herstellung der Stammlösungen und der Meßlösungen wurden Vollpipetten, Meßpipetten und Meßkolben der entsprechenden Größen der Fa. Brand, Wertheim/Main, verwendet, die zum Teil amtlich geeicht waren. Die eingesetzten Pipetten wiesen folgende Meßgenauigkeiten auf:

1 ml Vollpipette	Auslauf	$\pm 0,006$ ml	Ex. 20°C
2 ml "	Auslauf	$\pm 0,008$ ml	Ex. 20°C
3 ml "	Auslauf	$\pm 0,010$ ml	Ex. 20°C
4 ml "	Auslauf	$\pm 0,010$ ml	Ex. 20°C
5 ml "	Auslauf	$\pm 0,010$ ml	Ex. 20°C
10 ml "	Auslauf	$\pm 0,015$ ml	Ex. 20°C
25 ml "	Auslauf	$\pm 0,025$ ml	Ex. 20°C
2 ml Meßpipette	Auslauf	$\pm 0,010$ ml	Ex. 20°C
5 ml "	Auslauf	$\pm 0,020$ ml	Ex. 20°C

Die Einwaagen an Substanzen für die Herstellung der Stammlösungen wurden mit einer Waage des Types 2474 der Fa. Sartorius, Göttingen, durchgeführt.

Zur Titration der Natrium- bzw. Kaliummethylat-Lösungen verwendete man eine Präzisionskolbenbürette der Fa.

Ströhlein, Düsseldorf.

Die potentiometrische Titration der Methylat-Lösungen erfolgte mit Hilfe des Potentiographen E 436 mit automatischen Titrierstand E 436 D sowie einer Glaselektrode der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz.

Die Einstellung der pH-Werte wurde mit dem Präzisions-pH-Meter E 510 der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz, kontrolliert.

Die Aufnahme der UV-Spektren, der Eichkurve, der JOB-Kurven sowie der photometrischen Titrationskurven wurden mit dem automatischen Absorptionsphotometer PMQ II mit 100-Punkt-Automatik und eingebautem thermostatisierbarem Küvettenhalter der Fa. Zeiss, Oberkochen, aufgenommen.

Bei der Aufnahme der UV-Spektren wurden zunächst Übersichts-spektren mit Hilfe der beiden automatischen Spektralphotometer Beckman Acta III der Fa. Beckman Instruments, München, sowie mit dem registrierenden Spektralphotometer DMR 21 mit dem Monochromator M 4 Q III und dem Remissionsansatz ZR 21 der Fa. Zeiss, Oberkochen, aufgenommen. Diese Messungen waren notwendig, um dann bei der punktuellen Aufnahme der Spektren Maxima und Schultern besser erfassen zu können.

Als Küvetten wurden Quarzküvetten mit Schichtdicken von 1 und 5 cm der Fa. Beckman, München, verwendet.

Zur Thermostatisierung der Meßlösungen wurde ein Ultra-Thermostat der Fa. Colora, Lorch, sowie ein Thermometer mit 1/10-Grad-Einteilung verwendet.

Für die Berechnung der Eichgeraden sowie für die Berechnungen der Ausgleichsgeraden wurde der Tischrechner Sigmatronic der Fa. Diehl, Nürnberg, verwendet. Innerhalb einer Rechnung wurde mit größtmöglicher Stellenzahl gerechnet. Für die Durchführung der Rechnungen im Rahmen der Fehlerbetrachtung des Abschnitts 4 f im Teil C wurden die Programma 101

der Fa. Olivetti, Frankfurt/Main, und der Hewlett-Packard Calculator, Loveland/Colorado, verwendet.

3. Durchführung der photometrischen Messung

a) Herstellung der Meßlösungen

Zur Herstellung der Meßlösungen für die Aufnahme der UV-Spektren des Teiles B wurden die angesetzten Stammlösungen der Metallsalze, Metallmethyle und Komplexbildner unter Verwendung geeigneter Pipetten und Meßkölbchen durch Verdünnen mit Methanol auf die Konzentration 10^{-4} m gebracht. Die Spektren der Komplexbildner wurden dann in $5 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen gemessen, die durch nochmaliges Verdünnen auf das doppelte Volumen erhalten wurden. Die Spektren der Komplexbildner in Gegenwart von Natrium- bzw. Kalium-Ionen wurden in Mischungen gemessen, die durch Zusammengeben von gleichen Volumina der 10^{-4} m Metallsalz- bzw. Metallmethylat-Lösungen und der entsprechenden Lösungen der verschiedenen Komplexbildner hergestellt wurden. Die Konzentration an Metall-Ionen bzw. an Komplexbildner in diesen Meßlösungen war jeweils ebenfalls $5 \cdot 10^{-5}$ m.

Im Falle der Komplexbildner p-Nitrobrencatechin und p-Nitroveratrol wurden neben den 1:1-Mischungen auch Meßlösungen hergestellt, in denen das Verhältnis Metall-Ion : Komplexbildner = 2 : 1 betrug. Sie wurden hergestellt durch Zusammengeben gleicher Volumina $2 \cdot 10^{-4}$ m-Metallsalz- bzw. Metallmethylat-Lösungen und 10^{-4} m-Lösungen der Komplexbildner.

Die Aufnahme der Spektren des Sulfonazo III bei verschiedenen pH-Werten und in Gegenwart von Barium-Ionen

in wäßriger Lösung wurde unter Verwendung folgender Ausgangslösungen durchgeführt:

10^{-3} m Sulfonazo III (A)

10^{-4} m Sulfonazo III (B)

10^{-3} m $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (C)

Etwa 2 n- HClO_4 -Lösung

Etwa 2 n- NaOH -Lösung

Aus den Ausgangslösungen wurden folgende Mischungen hergestellt:

- 1) 5 ml B + 0,05 ml 2 n HClO_4 ad 50 ml pH-Wert 2,6 gegen H_2O
- 2) 5 ml B + 0,2 ml 2 n NaOH ad 50 ml pH-Wert 11,5 gegen H_2O
- 3) 5 ml A + 0,05 ml 2 n HClO_4 + 5 ml C ad 50 ml pH-Wert 2,55
gegen 5 ml A + 0,05 ml 2 n HClO_4 ad 50 ml pH-Wert 2,7

Die Aufnahme der Eichkurve zur Überprüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes an Lösungen der Mononitro-krone erfolgte an 10 Meßlösungen in dem Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ m. Sie wurden durch Verdünnen von 0, 1, 2, 9 ml der 10^{-4} m Lösung mit Methanol auf 10 ml hergestellt.

Zur Aufnahme der beiden JOB-Kurven für den Barium-Sulfonazo III- und den Kalium-mononitro-krone-Komplex wurden jeweils 9 Meßpunkte ermittelt. Die Meßlösungen wurden in beiden Fällen durch Vermischen der weiter unten angegebenen Volumina von 10^{-4} m Metallsalz- und Komplexbildner-Lösungen erhalten.

Barium-Sulfonazo III-Komplex:

Ausgangslösung A: 10 ml 10^{-3} m Sulfonazo III + 10 ml 1 n
Essigsäure ad 100 ml pH-Wert 2,80

Ausgangslösung B: 10 ml 10^{-3} $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 10 ml 1 n Essigsäure
ad 100 ml pH-Wert 2,80

Mischungen:

- 1) 8 ml A + 0 ml B gegen 8 ml A + 0 ml 0,1 n Essigsäure
- 2) 7 ml A + 1 ml B gegen 7 ml A + 1 ml 0,1 n Essigsäure
- 3) 6 ml A + 2 ml B gegen 6 ml A + 2 ml 0,1 n Essigsäure
- 4) 5 ml A + 3 ml B gegen 5 ml A + 3 ml 0,1 n Essigsäure
- 5) 4 ml A + 4 ml B gegen 4 ml A + 4 ml 0,1 n Essigsäure
- 6) 3 ml A + 5 ml B gegen 3 ml A + 5 ml 0,1 n Essigsäure
- 7) 2 ml A + 6 ml B gegen 2 ml A + 6 ml 0,1 n Essigsäure
- 8) 1 ml A + 7 ml B gegen 1 ml A + 7 ml 0,1 n Essigsäure
- 9) 0 ml A + 8 ml B gegen 0 ml A + 8 ml 0,1 n Essigsäure

Kalium-mononitro-krone-Komplex:

10^{-4} m Lösungen von KClO_4 (A) bzw. Mononitro-krone (B)
in Methanol.

Mischungen:

- 1) 8 ml A + 0 ml B gegen Methanol
- 2) 7 ml A + 1 ml B gegen Methanol
- 3) 6 ml A + 2 ml B gegen Methanol
- 4) 5 ml A + 3 ml B gegen Methanol
- 5) 4 ml A + 4 ml B gegen Methanol

- 6) 3 ml A + 5 ml B gegen Methanol
- 7) 2 ml A + 6 ml B gegen Methanol
- 8) 1 ml A + 7 ml B gegen Methanol
- 9) 0 ml A + 8 ml B gegen Methanol

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Barium-Sulfonazo III- bzw. des Kalium-mononitro-krone-Komplexes wurden jeweils drei photometrische Titrationskurven mit verschiedenen molaren Konzentrationen an Komplexbildner c_L aufgenommen. Diese Konzentrationen an Komplexbildner c_L wurden durch Verdünnen der angesetzten Stammlösungen und Vermischen mit den entsprechenden Metallsalzlösungen erhalten.

Die in den nachfolgenden Zusammenstellungen der Mischungen zur Aufnahme der 2 x 3 photometrischen Titrationskurven aufgeführten Werte für die Metallsalz-Konzentrationen c_M wurden ebenfalls durch Verdünnen der Stammlösungen und Vermischen mit den entsprechenden Komplexbildner-Lösungen eingestellt.

Mischungen für die Titrationskurven

Barium-Sulfonazo III-Komplex:

1) $c_L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	2) $c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	3) $c_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M \quad 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M \quad 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M \quad 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M \quad 9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M \quad 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
$c_M \quad 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
$c_M \quad 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
$c_M \quad 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Kalium-mononitro-krone-Komplex:

1) $c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	2) $c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	3) $c_L = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
$c_M = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
$c_M = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
$c_M = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
$c_M = 8 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$8 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
$c_M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

b) Messung der Extinktionswerte

Alle Meßlösungen wurden durch Einstellen in den Thermostaten, dessen Wassertemperatur grob mit Hilfe des Kontaktthermometers und dann unter Verwendung eines Eichthermometers auf $20 \pm 1^\circ\text{C}$ eingestellt worden war, 30 Minuten lang thermostatisiert.

Die verwendeten Quarz-Küvetten wurden vor ihrer Benutzung mit Aceton gespült, getrocknet und mit der Meßlösung bis zum Eichstrich der Küvetten gefüllt. Nach dem Verschließen der Küvetten durch Stopfen bzw. Falzdeckel wurden die Küvetten-Stirnflächen sorgfältig gereinigt. Der Küvetten-schacht des Photometers wurden mit Hilfe des Thermostaten ebenfalls auf 20°C vortemperiert.

Falls als Blindlösung nicht die reinen Lösungsmittel verwendet wurden, ist deren Zusammensetzung bereits an der entsprechenden Stelle genau angegeben worden.

In einigen Fällen wurden, wie bereits erwähnt, vor der punktuellen Messung der Absorptionsspektren mit Hilfe des Spektralphotometers PMQ II Übersichtsspektren durch Messung an den registrierenden Spektralphotometern DMR 21 bzw. Acta III angefertigt.

Die Absorptionsspektren des Teiles B der vorliegenden Arbeit wurden im allgemeinen durch Messung der Extinktionen in Abständen von 5 nm gemessen. Zur genaueren Ermittlung der Lage der Maxima und Schultern wurde in den entsprechenden Wellenlängen-Bereichen dieser Meßabstand auf 2 bzw. 1 nm verringert. Die Aufnahme eines solchen Absorptionsspektrums nahm etwa 20 - 30 Minuten in Anspruch.

Die Meßwellenlängen zur Aufnahme von Eichkurven, JOB-Kurven und Titrationskurven wurde vor Beginn der Messung von Hand mit Hilfe des Monochromators eingestellt.

4. Meßergebnisse

a) UV-Spektren

Die UV-Spektren der untersuchten Komplexbildner ohne und mit Zusatz von Natrium- bzw. Kaliumperchlorat oder Natrium- bzw. Kaliummethylat sind zum größten Teil in den Abb. 1 - 11 des Teils B dargestellt worden. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die in diesen Spektren auftretenden Haupt- und Nebenmaxima durch die Angabe ihrer Koordinaten (Wellenlänge in nm und Extinktion) und die beobachtbaren Schultern durch Angabe des Wellenlängenbereichs charakterisiert. (In dieser Zusammenstellung werden folgende Abkürzungen verwendet: HM = Hauptmaximum; NM = Nebenmaximum; S = Schulter; s = scharf; b = breit; d = deutlich; a = angedeutet. Die Zahlen ohne

Klammern sind Wellenlängen, die in Klammern stehenden Zahlen Extinktionswerte.)

1a) p-Nitrophenol

HM (s) = 312 (0,473); S (d) = 380 - 388; S (a) = 355 - 370

1b) p-Nitrophenol + Natriummethylat (1 : 1)

HM (b) = 314 (0,349); 388 (0,294)

1c) p-Nitrophenol + Kaliummethylat (1 : 1)

HM (b) = 313 (0,366); 388 (0,251)

2a) p-Nitrobrenzcatechin

HM (b) = 344 (0,335); S (d) = 300 - 315; 410 - 430

2b) p-Nitrobrenzcatechin + Natriummethylat (1 : 1)

HM (b) = 352 (0,235); 418 (0,240); S (a) = 296 - 316

p-Nitrobrenzcatechin + Natriummethylat (1 : 2)

HM (b) = 420 (0,355); S (a) = 336 - 350

2c) p-Nitrobrenzcatechin + Kaliummethylat (1 : 1)

HM (b) = 349 (0,238); 419 (0,223); S (a) = 294 - 314

p-Nitrobrenzcatechin + Kaliummethylat (1 : 2)

HM (b) = 418 (0,315); S (d) = 344 - 375

3a) Pikrinsäure

HM (s) = 355 (0,759); S (a) = 385 - 400

3b) Pikrinsäure + Natriummethylat (1 : 1)

HM (s) = 355 (0,750); S (a) = 388 - 400

3c) Pikrinsäure + Kaliummethylat (1 : 1)

HM (s) = 355 (0,729); S (a) = 386 - 400

4a) p-Nitroanisol

HM (s) = 306 (0,348)

4b) p-Nitroanisol + Natriumperchlorat (1 : 1)

HM (s) = 306 (0,370)

4c) p-Nitroanisol + Kaliumperchlorat (1 : 1)

HM (s) = 306 (0,349)

5a) p-Nitroveratrol

HM (b) = 335 (0,325); S (d) = 298 - 310

5b) p-Nitroveratrol + Natriumperchlorat (1 : 1)

HM (b) = 335 (0,331); S (d) = 296 - 310

p-Nitroveratrol + Natriumperchlorat (1 : 2)

HM (b) = 336 (0,331); S (d) = 296 - 310

5c) p-Nitroveratrol + Kaliumperchlorat (1 : 1)

HM (b) = 336 (0,327); S (d) = 296 - 308

p-Nitroveratrol + Kaliumperchlorat (1 : 2)

HM (b) = 336 (0,315); S (d) = 298 - 308

6a) 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azo-benzol

HM (b) = 390 (0,560); NM (b) = 276 (0,372)

6b) 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azo-benzol + Natriumperchlorat (1 : 1)

HM (b) = 391 (0,595)

6c) 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azo-benzol + Kaliumperchlorat (1 : 1)

HM (b) = 391 (0,595); NM (b) = 278 (0,326)

7a) Mononitro-krone

HM (b) = 335 (0,329); NM (b) = 282 (0,217);
S (d) = 298 - 312

7b) HM (b) = 330 (0,319); NM (s) = 280 (0,234);
S (d) = 298 - 308

7c) Mononitro-krone + Kaliumperchlorat (1 : 1)

HM (b) = 330 (0,330); NM (s) = 280 (0,237);
S (d) = 298 - 306

8a) Dibenzo-18-krone-6

HM (s) = 274 (0,283); S (d) = 279

8b) Dibenzo-18-krone-6 + Natriumperchlorat (1 : 1)

HM (s) = 274 (0,264); NM (s) = 280 (0,228)

8c) Dibenzo-18-krone-6 + Kaliumperchlorat (1 : 1)

HM (s) = 274 (0,262); NM (s) = 280 (0,231)

b) Spektren von Sulfonazo III ohne und mit Zusatz von Bariumnitrat

Mischung 1: HM = 570 (0,315); NM = 630 (0,158)

Mischung 2: HM = 570 (0,236)

Mischung 3: HM = 642 (0,139); NM = 600 (0,096)

c) Eichkurve für Mono-nitro-krone

c_L	E
1 · 10 ⁻⁵	0,054
2 · 10 ⁻⁵	0,117
3 · 10 ⁻⁵	0,182
4 · 10 ⁻⁵	0,244
5 · 10 ⁻⁵	0,300
6 · 10 ⁻⁵	0,368
7 · 10 ⁻⁵	0,430
8 · 10 ⁻⁵	0,490
9 · 10 ⁻⁵	0,558
10 · 10 ⁻⁵	0,611

Korrelationskoeffizient: 0,9998

Steigung: 0,0620

Achsenabschnitt: -0,0067

d) JOB-Kurven

	Barium-Sulfonazo III-Komplex	Kalium-mononitro-krone-Komplex
	ΔA	E
1)	0,000	0,000
2)	0,376	0,086

	ΔA	E
3)	0,730	0,172
4)	0,888	0,248
5)	0,956	0,336
6)	0,844	0,394
7)	0,616	0,466
8)	0,337	0,542
9)	0,000	0,598

e) Photometrische Titrationskurven

Barium-Sulfonazo III-Komplex

1. Titrationskurve		2. Titrationskurve		3. Titrationskurve	
$c_L = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$		$c_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$		$c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	
c_M	ΔA	c_M	ΔA	c_M	ΔA
$1 \cdot 10^{-5}$	0,188	$1 \cdot 10^{-5}$	0,147	$1 \cdot 10^{-5}$	0,080
$3 \cdot 10^{-5}$	0,540	$2 \cdot 10^{-5}$	0,275	$2 \cdot 10^{-5}$	0,146
$6 \cdot 10^{-5}$	0,945	$5 \cdot 10^{-5}$	0,506	$5 \cdot 10^{-5}$	0,226
$9 \cdot 10^{-5}$	1,210	$8 \cdot 10^{-5}$	0,668	$6 \cdot 10^{-5}$	0,265
$1 \cdot 10^{-4}$	1,300	$1 \cdot 10^{-4}$	0,746	$8 \cdot 10^{-5}$	0,285
$3 \cdot 10^{-4}$	1,690	$2 \cdot 10^{-4}$	0,822	$1 \cdot 10^{-4}$	0,304
$5 \cdot 10^{-3}$	1,735	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,918	$1 \cdot 10^{-3}$	0,389
	ΔA_0		ΔA_0		ΔA_0
$1 \cdot 10^{-2}$	1,735	$5 \cdot 10^{-3}$	0,918	$2 \cdot 10^{-3}$	0,389

Kalium-mononitro-krone-Komplex

1. Titrationskurve

$$c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

c_M	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4	ΔE	$s_{\Delta E}$
$2 \cdot 10^{-5}$	0,105	0,095	0,107	0,095	0,100	0,006
$6 \cdot 10^{-5}$	0,162	0,120	0,140	0,130	0,138	0,018
$1 \cdot 10^{-4}$	0,115	0,111	0,120	0,110	0,114	0,004
$2 \cdot 10^{-4}$	0,162	0,175	0,165	0,165	0,166	0,005
$4 \cdot 10^{-4}$	0,190	0,193	0,185	0,185	0,188	0,004
$6 \cdot 10^{-4}$	0,188	0,190	0,200	0,195	0,193	0,005
$8 \cdot 10^{-4}$	0,209	0,195	0,185	0,197	0,197	0,009
					ΔE_0	$s_{\Delta E_0}$
$2 \cdot 10^{-3}$	0,200	0,190	0,220	0,200	0,202	0,012

2. Titrationskurve

$$c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

c_M	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4	ΔE	$s_{\Delta E}$
$2 \cdot 10^{-5}$	0,052	0,060	0,062	0,058	0,058	0,004
$4 \cdot 10^{-5}$	0,045	0,050	0,052	0,057	0,051	0,005
$1 \cdot 10^{-4}$	0,055	0,065	0,070	0,079	0,067	0,010
$2 \cdot 10^{-4}$	0,072	0,075	0,080	0,074	0,075	0,003
$4 \cdot 10^{-4}$	0,084	0,088	0,086	0,088	0,086	0,002
$6 \cdot 10^{-4}$	0,095	0,092	0,090	0,086	0,091	0,003
$8 \cdot 10^{-4}$	0,098	0,096	0,092	0,088	0,093	0,004

c_M	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4	ΔE_0	$s_{\Delta E_0}$
$2 \cdot 10^{-3}$	0,105	0,096	0,095	0,091	0,096	0,005

3. Titrationskurve

$$c_L = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

c_M	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4	ΔE	$s_{\Delta E}$
$1 \cdot 10^{-5}$	0,033	0,036	0,037	0,042	0,037	0,004
$3 \cdot 10^{-5}$	0,017	0,016	0,018	0,022	0,018	0,002
$5 \cdot 10^{-5}$	0,030	0,026	0,022	0,028	0,026	0,003
$1 \cdot 10^{-4}$	0,034	0,028	0,034	0,042	0,034	0,005
$2 \cdot 10^{-4}$	0,040	0,047	0,042	0,046	0,043	0,003
$3 \cdot 10^{-4}$	0,048	0,046	0,055	0,046	0,049	0,004
$4 \cdot 10^{-4}$	0,050	0,048	0,048	0,048	0,049	0,001
					ΔE_0	$s_{\Delta E_0}$
$1 \cdot 10^{-3}$	0,046	0,052	0,062	0,050	0,052	0,006

f) Berechnung der transformierten Titrationskurven

Bei der Berechnung der einzelnen Punkte für die transformierten Titrationskurven stellte es sich sowohl für den Barium-Sulfonazo III-Komplex als auch für den Kalium-mononitro-krone-Komplex heraus, daß die in den Tabellen des vorangegangenen Abschnittes e aufgeführten Meßpunkte für die niedrigen c_M -Werte zu ungünstigen Werten für den Quotienten c_M/c_L führten. Die aus diesen

Meßwerten erhaltenen Wertepaare für x und y sind daher in den nachfolgenden Tabellen nicht mehr berücksichtigt worden.

Barium-Sulfonazo III-Komplex

$$c_L = 10^{-4} \text{ m} \quad \Delta A_o = 1,735$$

c_M	ΔA	x_A	y_A
$6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,945	0,0777	1,0175
$9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	1,210	0,3625	0,4547
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	1,300	0,4754	0,3614
$3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	1,690	1,5746	-0,5461

$$c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \Delta A_o = 0,389$$

c_M	ΔA	x_A	y_A
$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,080	-0,5867	0,9431
$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,146	-0,2213	0,6144
$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,226	0,1418	0,2840
$6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,265	0,3298	0,0441
$8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,285	0,4378	-0,1042
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,304	0,5534	-0,2152

$$c_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \Delta A_o = 0,918$$

c_M	ΔA	x_A	y_A
$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,147	-0,7199	1,4436
$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,275	-0,3690	1,0406
$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,506	0,0892	0,3851
$8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,668	0,4268	0,0990
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,746	0,6372	-0,0374
$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,822	0,9326	-0,4549

Barium-Sulfonazo III-Komplex (Korrektur)

$$c_L = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ m } (10^{-4} \text{ m}) \quad \Delta A_0 = 1,735$$

c_M	ΔA	x_A	y_A
$6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,945	0,0777	-0,2625
$9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	1,210	0,3625	-0,4951
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	1,300	0,4754	-0,5286
$3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	1,690	1,5746	-1,1073

$$c_L = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m } (2 \cdot 10^{-5} \text{ m}) \quad \Delta A_0 = 0,389$$

c_M	ΔA	x_A	y_A
$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,080	-0,5867	0,3936
$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,146	-0,2213	0,0828
$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,226	0,1418	-0,3434
$6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,265	0,3298	-0,4233
$8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,285	0,4378	-0,5571
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,304	0,5534	-0,6590

$$c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m } (5 \cdot 10^{-5} \text{ m}) \quad \Delta A_0 = 0,918$$

c_M	ΔA	x_A	y_A
$1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,147	-0,7199	0,5058
$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,275	-0,3690	0,1917
$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,506	0,0892	-0,2527
$8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,668	0,4268	-0,4778
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,746	0,6372	-0,5763
$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,822	0,9326	-0,9223

Kalium-mononitro-krone-Komplex

$$c_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \Delta E_o = 0,202$$

c_M	ΔE	x_E	y_E
$6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,138	0,3137	0,7747
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,114	0,1123	0,4077
$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,166	0,6638	0,0734
$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,188	1,6946	-0,2630
$6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,193	1,3312	-0,4530

$$c_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \Delta E_o = 0,096$$

c_M	ΔE	x_E	y_E
$4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,051	0,0445	0,8394
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,067	0,3489	0,3788
$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,075	0,4842	0,0481
$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,086	0,9395	-0,2679
$6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,090	1,1807	-0,4501

$$c_L = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad \Delta E_o = 0,052$$

c_M	ΔE	x_E	y_E
$3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,018	-0,2762	0,8601
$5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	0,026	0,0000	0,6307
$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,034	0,2760	0,3132
$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,043	0,7403	0,0173
$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	0,048	1,2129	-0,3077

E. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wird das UV-Spektrum des makrocyclischen Polyäthers 20-Nitro-dibenzo-18-krone-6 mit den Spektren des unsubstituierten Grundkörpers und einer Reihe von Nitrophenyl-äthern und Nitrophenolen als Modellsubstanzen (alle in Methanol als Lösungsmittel) verglichen. Die in den verschiedenen Spektren auftretenden Banden werden einander zugeordnet und die durch Zusatz von Natrium- bzw. Kalium-Ionen auftretenden Veränderungen der Spektren untersucht. Im Gegensatz zu einer deutlichen Veränderung der Spektren der beiden Kronenäther durch die stattfindende Komplexbildung bleiben die Spektren der untersuchten Modellsubstanzen durch den Zusatz der Alkalimetalle praktisch unverändert.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die in der Literatur beschriebene Methode der transformierten photometrischen Titrationskurven zur spektrophotometrischen Bestimmung von Komplex-Stabilitätskonstanten durch Nacharbeitung der Untersuchung des Barium-Sulfonazo III-Komplexes überprüft. Der erhaltene Wert für die Stabilitätskonstante wich zunächst von dem in der Literatur angegebene Wert ab. Dieses Resultat konnte durch Verwendung eines unsauberen Präparates des Komplexbildners erklärt und durch eine Korrekturrechnung mit dem Literaturwert in Übereinstimmung gebracht werden.

Abschließend wurde diese so überprüfte Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Komplexes Kalium-20-nitro-dibenzo-18-krone-6-chlorid angewendet, für dessen Zusammensetzung zuvor mit Hilfe der Methode nach JOB ein Metall : Ligand-Verhältnis von 1 : 1 festgestellt worden war. Der dabei erhaltene Wert für die Komplex-Stabilitätskonstante K_{ML} beträgt $2,1_1 \cdot 10^4$.

Durch eine ausführliche Fehlerbetrachtung mit Durchführung einer Regressionsrechnung und Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ist sichergestellt, daß dieser Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 70 % innerhalb des Bereiches von $(1,8_1 - 3,7_9) \cdot 10^4$ liegt.

Erwartungsgemäß liegt dieser Wert deutlich niedriger als die Stabilitätskonstante für den Kalium-Komplex des unsubstituierten Kronenäthers Dibenzo-18-krone-6, für die H.K. FRENSDORFF (10) den Wert von $1,0 \cdot 10^5$ bestimmt hat.

F. Literaturverzeichnis

- 1) G. Schwarzenbach, "Organische Komplexbildner" in:
Haupt- und Sektionsvorträge des XV. Internationalen
Kongresses für reine und angewandte Chemie, Lissabon
1956; Experientia Supplementum V, Basel und Stuttgart
1956.
- 2) C.J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).
- 3) C.J. Pedersen und H.K. Frensdorff, Angew. Chem. 84,
16 (1972).
- 4) L.A.R. Pioda, H.A. Wachter, R.E. Dohner und W. Simon,
Helv. Chim. Acta 50, 1373 (1967).
- 5) B. Dietrich, J.M. Lehn und J.P. Sauvage, Tetrahedron
Lett. 34, 2885, 2889 (1969).
- 6) R. Schoefinius, Diplomarbeit, Marburg 1973.
- 7) K. Kokkinos und R. Wizinger, Helv. Chim. Acta 54,
330 (1971).
- 8) J. Eisenbrand und H. von Halban, Z. physik. Chem. (A)
146, 30 (1930); 146, 101 (1930).
- 9) G. Kortüm, Z. physik. Chem. (B) 42, 39 (1939).
- 10) H.K. Frensdorff, J. Amer. Chem. Soc. 93, 600 (1971).
- 11) R.M. Izatt, J.H. Rytting, D.P. Nelson, B.L. Haymore
und J.J. Christensen, Science 164, 443 (1969); J. Amer.
Chem. Soc. 93, 1619 (1971).
- 12) S.G.A. McLaughlin, G. Szabo, G. Eisenman und
S. Ciani, Biophys. Soc. Abstr. 10, 96a (1970).

- 13) K.H. Wong, K. Konizer und J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 92, 666 (1970).
- 14) H.L. Schläfer, "Komplexbildung in Lösung. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen", Berlin 1961.
- 15) I. Ostromisslensky, Ber. 44, 268, 1189 (1911).
- 16) R.B. Denison, Trans. Faraday Soc. 8, 20, 35 (1912).
- 17) P. Job, Ann. Chim. Phys. 9, 113 (1928); vgl. auch Compt. rend. 180, 928 (1925).
- 18) Y. Schaeppi und W.D. Treadwell, Helv. Chim. Acta 31, 577 (1948).
- 19) G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta 32, 839 (1949).
- 20) J. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. math.-fys. medd. 21, No. 4 (1944).
- 21) Z. Slovak, J. Fischer und J. Borak, Talanta 15, 831 (1968).
- 22) Z. Slovak, J. Fischer und J. Borak, Talanta 16, 215 (1969).
- 23) J. Borak, Z. Slovak und J. Fischer, Talanta 17, 215 (1970).
- 24) J. Fischer, Z. Slovak und J. Borak, Talanta 18, 615 (1971).
- 25) J. Borak, Z. Slovak und J. Fischer, Talanta 19, 1611 (1972).
- 26) Handbook of Chemistry and Physics, herausgeg. von C.D. Hodgman, 40. Aufl., Cleveland 1958/59, S. 216/217.

- 27) G. Stork, Habilitation, Marburg 1969.
- 28) K. Doerffel, "Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen", Berlin 1962, S. 27.
- 29) Organikum, herausgeg. von einem Autorenkollektiv, 7. Aufl., Berlin 1967, S. 627.
- 30) M.P. de Lange, Recl. trav. chim. Pays-Bas 45, 54 (1926).

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Horst Klamberg

danke ich vielmals für die wohlwollende Unterstützung
und die vielseitigen Anregungen bei der Durchführung
dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt den Herren Professor Dr. G.
Stork und Dipl.-Chem. J. Knecht für ihre Hilfsbereit-
schaft und Unterstützung bei der Durchführung der
Fehlerbetrachtungen.

Lebenslauf

Am 21. Januar 1946 wurde ich als Sohn des Kaufmannes Walter Mehner und seiner Ehefrau Helene, geb. Auerswald, in Jahnsdorf/Erzgeb. geboren.

Von April 1952 bis Ostern 1956 besuchte ich, nach unserer Vertreibung im Juni 1946, die einklassige Volksschule in Heimbach, Krs. Ziegenhain, danach das Landschulheim Steinmühle in Cappel bei Marburg, wo ich im Februar 1966 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1966 begann ich mit dem Studium für Chemie und Leibeserziehung an der Philipps-Universität in Marburg. Im Juni 1969 bestand ich die pädagogische Vorprüfung, im Dezember 1971 das Staatsexamen in beiden Fächern.

Seit August 1974 bin ich als Studienreferendar an der Elisabeth-Schule in Marburg tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Abendroth, Aurich, Babel, Beckmann,
Dehnicke, Dimroth, Düker, Gäbe, Hellner,
Klamberg, Kuhn, Lindner, Mahr, Pfeil,
Reichardt, Reinen, Rohen, Schmidt, Tent,
Walcher.

